ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PALÉOBOTANIQUE. — A propos de la formation des « Coal-Balls ». Note (*) de M. Paul Corsin et M^{11e} Jacqueline Barbier.

Le toit des veines de houille à « Coal-Balls » est d'origine marine. Or, pour expliquer la présence de radicelles dans ces nodules il faut invoquer une forêt qui a surmonté la couche végétale où se sont formées les concrétions. Donc sur cette couche tourbeuse, il s'est formé d'abord un toit continental sur lequel s'est installée la forêt qui, ensuite, a été arasée avant que ne se dépose le toit marin définitif.

Tous les paléobotanistes et tous les géologues reconnaissent maintenant que les « Coal-Balls » calcaro-magnésiens se trouvent dans des couches de charbon ayant actuellement un toit marin, que ces concrétions sont disposées sans ordre à l'intérieur de ces veines de houille et enfin qu'elles se sont individualisées dans la masse même de débris végétaux accumulés. Il n'y a donc jamais eu transport d'une partie de la masse végétale par des courants ayant plus ou moins remanié la tourbière houillère. Par conséquent, lorsqu'un «Coal-Ball» est découvert dans une couche de charbon, il est en place, c'est-à-dire au point même où il s'est formé et au lieu où se sont déposés les débris végétaux qu'on rencontre à son intérieur.

1. Lorsqu'on examine un « Coal-Ball » on remarque qu'il est formé de deux sortes d'éléments figurés, à structure conservée, englobés dans la dolomite :

1º des parties aériennes de différentes plantes, c'est-à-dire des tiges, des rachis de divers ordres, des feuilles, des folioles, des cônes fructifères des sporanges, des graines, des spores isolées, etc., qui, pour se déposer dans la lagune houillère sont tombées dans l'eau qui les a transportées, plus ou moins loin du lieu où elles ont vécu, jusqu'en un point où elles sont tombées sur le fond, donc en un mot se sont sédimentées. Ces végétaux se sont étalés à plat et les feuilles (Sigillariophyllum, Lepido-

phyllum, etc.), notamment reposent, soit par leur face supérieure, soit

par leur face inférieure;

2º des organes souterrains de Lépidophytes arborescentes, stigmaria ou rhizomes et leurs radicelles, qui sont disposés sans ordre, s'insinuant entre les couches de végétaux sédimentés, mais aussi pénétrant le « Coal-Ball » en tous sens, s'intriquant dans les moindres interstices entre les divers organes aériens déposés et même s'acheminant à l'intérieur de ces débris végétaux. Par suite de leur nature et de leur position dans le nodule, il est évident que ces organes ont vécu au lieu même où on les trouve et en place dans l'amas végétal avant que celui-ci ne se soit concrétionné. Ils sont donc in situ.

Remarquons que parmi ces éléments, les premiers, étant uniquement aériens, ne pouvaient arriver à la lagune que transportés par un moyen quelconque; les seconds étaient souterrains ce qui élimine toute idée de charriage par les eaux.

Il faut donc admettre que ces débris végétaux sont les uns de première formation, les autres de seconde formation. Autrement dit les premiers, qui sont les éléments apportés, ont vécu plus ou moins loin de là et se sont sédimentés durant une première période de la vie de la tourbière houillère. Les seconds appartiennent à une période postérieure, ce sont les organes souterrains in situ qui sont venus s'insinuer dans ces éléments primaires.

Puisque les «Coal-Balls» se sont individualisés sur place, à l'intérieur même de la couche de débris végétaux sédimentés et que, par suite, un «Coal-Ball» représente une partie de la couche tourbeuse qui s'est conservée telle qu'elle était au moment de la consolidation de la concrétion, une conclusion s'impose : une forêt avec de grands arbres — ces rhizomes et ces radicelles appartiennent aux Lépidophytes arborescentes — est donc venue s'installer sur cette tourbière et c'est elle qui a envoyé ses racines jusque dans la masse organique sous-jacente.

2. Certaines lames minces, notamment la section nº 46 (Lomax) des Collections du Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille effectuée dans un « Coal-Ball » provenant d'Angleterre (Moorside, Oldham), renferment : 1º d'assez rares débris de tige (Lyginopteris oldhamia par exemple) très aplatis, très macérés, plus ou moins désorganisés et réduits aux tissus les plus résistants (bois et sclérenchyme), de feuilles (Sigillariophyllum ou Lepidophyllum); 2º de nombreux restes végétaux finement hachés, formant presque une pâte, dans lesquels on ne reconnaît de-ci de-là que quelques cellules et qui, par suite, sont indéterminables même génériquement; 3º des mégaspores et des microspores. Dans ce sédiment de première formation s'insinuent de nombreuses radicelles qui, parfois, s'entre-pénètrent. Ces derniers éléments ont sensiblement conservé

leur volume contrairement aux autres débris ligneux qui sont excessivement aplatis. D'autre part, les tissus délicats à parois minces des radicelles ont été préservés, tandis que les tissus à parois épaissies, des tiges et autres axes seuls conservés, sont eux-mêmes altérés (ces deux dernières remarques constituent une preuve supplémentaire de la formation en deux laps de temps des organes trouvés dans les « Coal-Balls »).

D'autres lames minces (par exemple la section nº 2036 originaire de Schnabell in's Osten, Westphalie) montrent des éléments de première formation plus variés (tiges, phyllophores, rachis, feuilles diverses, etc.), non désorganisés, à peine aplatis et ayant la plupart du temps conservé tous leurs tissus, même ceux à parois très minces, entre lesquels et à l'intérieur desquels il y a des rhizomes et de très nombreuses radicelles. Remarquons qu'on n'y trouve pas de spores.

Or, les deux «Coal-Balls» dans lesquels ont été effectuées ces lames minces proviennent, semble-t-il, de deux régions fort différentes de la tourbière houillère. Le second s'est formé dans une partie de la lagune où ne s'étaient déposés que des fragments d'axes et de feuilles, à l'exclusion de toutes spores, et où, par conséquent, ces sédiments végétaux donneront plus tard une houille ligno-cellulosique (¹). Tandis que le premier s'est concrétionné, plus loin du bord de la lagune houillère, là où déjà il y avait des macrospores au milieu de fragments d'axes complètement désorganisés.

Puisqu'il y a des radicelles dans chacun de ces deux « Coal-Balls », et que par ailleurs ces concrétions proviennent de régions bien différentes de la tourbière, nous avons donc la preuve qu'une forêt houillère, secondaire par rapport à celle qui a donné les débris végétaux sédimentés, est revenue s'installer sur une grande partie de la lagune après les dépôts des sédiments organiques.

3. Mais comment une forêt a-t-elle pu s'installer là?

Comme il n'est pas concevable que des grands arbres s'installent directement sur une couche de tourbe, il a fallu, pour qu'une forêt puisse prospérer sur des végétaux sédimentés, qu'une couche de sédiments minéraux soit apportée et ainsi serve de sol de végétation à ladite forêt. Il a donc été nécessaire que le cycle normal d'évolution de la tourbière houillère s'accomplisse, c'est-à-dire que cette tourbière soit peu à peu comblée par des apports minéraux et que, par conséquent, il se forme un toit continental (²), sur lequel s'installe une forêt qui très tôt transforme ce toit en un mur ou plus exactement en un faux-mur. Ainsi seulement on peut expliquer la présence de stigmaria et de leurs radicelles dans la couche de charbon et, par suite, dans les «Coal-Balls».

4. Pour qu'il se forme des « Coal-Balls », il faut que l'eau de la mer ait été en contact direct avec la masse végétale, car le carbonate double de magnésie et de chaux (dolomite) qui a été apporté et qui a pétrifié une

partie des débris végétaux se trouve uniquement dans l'eau de mer. Par conséquent, il doit y avoir immédiatement au-dessus de la couche tourbeuse un toit marin.

5. Nous nous trouvons donc en présence de deux faits d'observation

apparemment contradictoires:

1º la constatation bien reconnue qu'une couche de charbon renfermant des « Coal-Balls » possède un toit marin qui n'est pas traversé par des radicelles et, par conséquent, reste bien un toit avec ses coquilles marines

caractéristiques;

2º la présence obligatoire, au-dessus d'une veine à « Coal-Balls », à un moment donné, d'un toit continental ayant très tôt été transformé en un faux-mur pour expliquer l'existence de radicelles s'étant insinuées jusque dans les sédiments végétaux qui, plus tard, ont été concrétionnés en nodules.

Or nous voyons que seul le premier de ces impératifs est réalisé puisque le toit de la couche à «Coal-Balls » est marin.

D'où la conclusion suivante : la couche de sédiments végétaux (maintenant transformée en charbon), renfermant des concrétions dolomitiques à structure conservée, a donc eu successivement deux toits de nature et d'origine différentes. D'abord un toit continental, très vite transformé en un faux-mur, sur lequel s'est installée une forêt houillère avec ses grands arbres; ce premier toit a disparu, il a été érodé en même temps que la forêt s'est trouvée arasée. Ensuite un toit marin qui est celui dont nous constatons l'existence actuellement.

6. D'où l'hypothèse suivante relative à la formation de la couche de houille, renfermant des « Coal-Balls », et par suite de ces concrétions ellesmêmes :

Après les dépôts organiques tourbeux, il s'est produit une subsidence légère dont le résultat a été la destruction de la plus grande partie de la forêt bordant la lagune, ainsi qu'une rupture du profil d'équilibre des rivières alimentant la lagune en eau. Par suite de ce déséquilibre entre la lagune et ses affluents, l'eau que ces derniers y apportent n'étant plus filtrée par la forêt bordière trop réduite, des dépôts terrigènes vont se produire et peu à peu vont combler la lagune, jusqu'à ce qu'une nouvelle forêt puisse s'installer sur cette terre plus ou moins ferme. Celle-ci prospère un certain temps. De grands arbres croissent, leurs rhizomes et leurs radicelles traversent les sédiments minéraux, puis vont pénétrer dans les sédiments tourbeux, sous-jacents.

C'est alors que sous l'effet d'une subsidence plus forte que la précédente, la mer vient envahir la forêt marécageuse, détruisant, érodant et arasant la couche de sédiments minéraux sur laquelle elle reposait et peut-être aussi détruisant une partie de la couche végétale. Ainsi la couche de sédiments

végétaux fut mise en contact avec l'eau de la mer qui a pu apporter les sels de magnésie et de chaux nécessaires à la formation des « Coal-Balls ». Ces sels se concentrèrent en certains points et donnèrent les concrétions calcaro-magnésiennes que nous retrouvons aujourd'hui. Les stigmaria qui ont, pour ainsi dire, conservé leur volume dans les « Coal-Balls » et les radicelles qui sont très bien préservées malgré la nature surtout parenchymateuse de leurs tissus permettent de supposer que ces concrétions se sont consolidées très tôt après la venue de la mer.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. Duparque, Mém. Soc. géol. Nord, 11, 1933, pl. c, p. 464.

(2) Le toit marin actuel de la couche à nodules dolomitiques n'étant pas traversé par des radicelles, nous en concluons qu'il n'a pas servi de sol de végétation à la forêt houillère de formation secondaire.

(Laboratoire de Paléobotanique, Faculté des Sciences, Lille.)

M. Henri Besairle adresse en hommage à l'Académie une notice intitulée : L'œuvre géologique de Henri Perrier de La Bâthie, explorateur de Madagascar.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. Louis de Broclie :

Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité, par M^{me} Marie-Antoinette Tonnelat.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. ARVID HEDVALL et HERMANN STAUDINGER sont élus Correspondants pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie, en remplacement de MM. Irving Langmuir et Édouard Houdremont, décédés.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort du R. P. Pierre Lejay, pour la première ligne, M. Georges Darmois obtient 43 suffrages contre 2 à M. André Lallemand.

Pour la seconde ligne, M. André Lallemand obtient 37 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne...... M. Georges Darmois. En seconde ligne..... M. André Lallemand.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

- M. Roger Heim, aux Cérémonies organisées par l'Académie des Sciences de Berlin, le 14 mai 1959, à l'occasion du centième anniversaire de la mort de Alexander von Humboldt;
- M. Maurice Lenoigne, au Congrès international sur la Maladie de Chagas, organisé pour le cinquantième anniversaire de la découverte de celui-ci, et qui aura lieu à Rio-de-Janeiro, du 6 au 12 juillet 1959.
- M. Arnaud Denjoy est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Genève, du 3 au 6 juin 1959, à l'occasion du IVe Centenaire de l'Université.

CORRESPONDANCE.

- M. Pierre Auger prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. Eugène Darmois.
- M. Henri Besairie prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par la mort du R. P. Pierre Lejay.

L'Académie est informée

- du Second Meeting of the ad hoc Committee on Contamination by Extraterrestrial Exploration, qui aura lieu à La Haye, les 9 et 10 mars 1959, dans le cadre du Conseil international des Unions scientifiques;
- d'une Conférence sur l'emploi des sources de rayonnements intenses dans l'industrie, qui se tiendra à Varsovie, du 5 au 11 septembre 1959;
 - de la publication prochaine par le Conseil d'administration de

l'Association internationale de Cybernétique des Actes du IIe Congrès international de Cybernétique qui s'est tenu à Namur, du 3 au 10 septembre 1958.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Monographie des Madréporaires fossiles de Madagascar, par James Alloiteau.
- 2º Council of Academies of the federative people's Republic of Yugoslavia. The Academies of science in the Federative people's Republic of Yugoslavia.
- 3º Rede des Stellvertreters des Vorsitzenden des Ministerrates Heinrich Rau auf dem Staatsakt anlässlich der 400-Jahr-Feier der Friedrich-Schiller-Universität Jena am 2 September 1958.
- 4º Influence du déséquilibre alimentaire sur la morphologie, la physiologie et l'hérédité de Drosophila melanogaster, par Maria Valadares, da Costa.
- 5º Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, 1857-1957, av Leiv Amundsen. I.
- 6º Angel C. F. Binaghi. Influencia de la actividad solar sobre el desarrollo de epidemias y mortandad. Introduccion al estudio del comportamiento de la fisiologia humana en astronautica.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Les éléments aléatoires généralisés à valeurs dans un espace vectoriel; définitions et premiers résultats. Note (*) de M. Albert Badrikian, présentée par M. Georges Darmois.

L'objet de cette Note est de définir les « éléments aléatoires généralisés » à valeurs dans un espace vectoriel topologique, de définir les différents modes de convergence de ces « éléments aléatoires généralisés » et de démontrer une loi des grands nombres pour les éléments aléatoires généralisés bochnériens.

1. Définitions. — Toutes les variables aléatoires seront définies sur le même espace de probabilité Ω . La probabilité sur Ω sera notée P.

Soient X un espace vectoriel topologique sur le corps des réels (resp. des complexes), X' son dual; un élément aléatoire généralisé à valeurs dans X est une application linéaire ξ de X' dans un espace de variables aléatoires réelles (resp. complexes).

On notera par $\langle \bar{\xi}, \alpha' \rangle$ ou $\xi_{\alpha'}$, la variable aléatoire correspondant à $\alpha' \in X'$.

Seront considérés comme identiques deux éléments aléatoires généra-

lisés ξ^1 et ξ^2 tels que, pour tout $\alpha' \in X'$ les variables aléatoires $\xi^1_{\alpha'}$ et $\xi^2_{\alpha'}$

sont égales presque partout.

Exemple important. — Un élément aléatoire généralisé ξ est dit d'ordre p, s'il définit une application linéaire faiblement continue de X' dans L_{ω}^{p} . On peut alors définir l'espérance mathématique, c'est l'image par t_{ξ} de la fonction constante égale à $\mathbf{1} (\mathbf{\in} L_{\omega}^{p'})$ où \mathbf{p}' est l'exposant conjugué de \mathbf{p}). C'est un élément de X.

2. Convergence des éléments aléatoires généralisés. — X est un espace vectoriel topologique localement convexe, séparé. Soit $(\xi_j)_{j\in J}$ une famille d'éléments aléatoires généralisés définis sur Ω à valeurs dans X et \mathcal{F} un filtre sur J. \mathfrak{G} désignera un système fondamental de voisinages de zéro dans X, convexes, équilibrés, fermés.

Toutes les convergences que nous allons définir induisent des convergences pour les classes d'éléments aléatoires généralisés équivalents.

a. Convergence en probabilité. — Les éléments aléatoires généralisés (ξ_j) convergent en probabilité vers l'élément aléatoire généralisé ξ , si quels que soient le nombre réel $\varepsilon > 0$ et $V \in \mathfrak{B}$, il existe $K \in \mathcal{F}$ tel que

$$j \in \mathbb{K} \Rightarrow P\{|\langle \xi_j - \xi, \alpha' \rangle| \leq 1\} \geq 1 - \varepsilon$$
 pour tout $\alpha' \in \mathbb{V}^0$

(Vº désigne le polaire de V).

b. Convergence en distribution. — Soit ξ un élément aléatoire généralisé à valeurs dans X; il définit une application de Ω dans \overline{R}^{x} (\overline{R} désigne la droite numérique achevée) et une probabilité P_{ξ} (qui est une mesure de Radon) sur le compact \overline{R}^{x} .

Les (ξ_j) convergent en distribution vers ξ , si les mesures P_{ξ_j} convergent vaguement vers P_{ξ} .

c. Convergence presque certaine pour les suites d'éléments aléatoires généralisés. — Soit $(\xi_n)_{n\in\mathbb{N}}$ une suite d'éléments aléatoires généralisés à valeurs dans X; les ξ_n convergent presque sûrement vers ξ , si étant donné $V \in \mathfrak{B}$, les v. a. $\langle \xi_n - \xi, \alpha' \rangle$ convergent presque sûrement vers zéro, uniformément pour $\alpha' \in V^0$. Ceci peut s'exprimer comme suit :

Soit Ω'_{V} l'ensemble des points $\omega \in \Omega$ possédant la propriété suivante : il existe n_{0} (ω , V) tel que $|\langle \xi_{n} - \xi, \alpha' \rangle| \leq 1$ pour tout $\alpha' \in V^{0}$ et tout $n \geq n_{0}$ (ω , V).

Alors pour tout $V \in \mathfrak{B}$, $P\Omega'_{v} = 1$.

Théorème 1. — La convergence en probabilité implique au sens de Bernoulli (ou en distribution).

3. La loi des grands nombres pour les éléments aléatoires généralisés bochnériens. — Définissons d'abord les éléments aléatoires généralisés bochnériens.

Soient X localement convexe, séparé et $(q_{\alpha})_{\alpha \in \Lambda}$ une famille fondamentale filtrante de semi-normes définissant la topologie de F. On désigne

par $\mathcal{L}^1(X)$ l'espace des fonctions de Ω dans X, pour lesquelles chaque fonction $\omega \to q_\alpha(f(\omega))$ est intégrable pour P, muni de la famille de seminormes $\int q_\alpha(f(\omega)) dP(\omega)$.

 $L^{\tau}(X)$ est l'espace séparé associé à $\mathcal{L}^{\tau}(X)$ et $\hat{L}^{\tau}(X)$ son complété. Les éléments de $\hat{L}^{\tau}(X)$ sont des éléments aléatoires généralisés, on dit qu'ils sont bochnériens.

Théorème 2. — Soit X un espace vectoriel topologique, localement convexe, séparé et complet. Si ξ_n est une suite d'éléments aléatoires généralisés bochné-

riens à valeurs dans X, indépendants et de même loi, la moyenne $(1/n)\sum_{i=1}^{n}\xi_{i}$ converge presque sûrement vers un élément constant dans X.

En effet X est isomorphe à un sous-espace (fermé) d'un produit d'espaces de Banach $\prod X_{\alpha}(X_{\alpha}$ étant muni de la norme q_{α}).

On désigne par π_{α} la projection canonique de X sur X_{α} . Les éléments aléatoires généralisés ξ_n définissent, pour tout $\alpha \in A$, une variable aléatoire ordinaire ξ_n^{α} intégrable au sens de Bochner, à valeurs dans X_{α} . En vertu de la loi des grands nombres dans les espaces de Banach [(1) et (2)] la suite

 $(1/n)\sum_{i=1}^n \xi_i^{\alpha}$ converge presque sûrement vers une constante C_{α} dans X_{α} .

Les constantes C_z dans X_z , satisfont aux conditions de compatibilité des limites projectives. X étant complet, il existe un élément unique $C \in X$ tel que, pour tout $\alpha : \pi_{\alpha}(C) = C_z$. c. Q. F. D.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) MIIe Mourier, Thèse, Paris, 1952.

(2) A. BADRIKIAN, Comptes rendus, 246, 1958, p. 882.

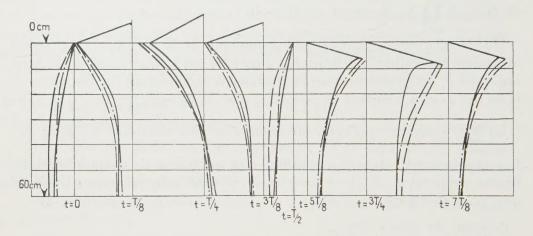
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Sur l'interprétation théorique de quelques études expérimentales de clapotis. Note (*) de M. Pierre Jolas, présentée par M. Henri Villat.

Lorsqu'une masse de liquide pesant, à surface libre, oscille périodiquement sur fond fixe, le contrôle expérimental des lois théoriques de l'écoulement, quand celles-ci sont connues, porte principalement sur la forme de la surface libre et la répartition des pressions.

La technique d'étude de la surface libre est maintenant au point [cf. (¹) et (²)]. Le dépouillement systématique des résultats conduit aux conclusions suivantes [cf. (³) et (⁴)] : les oscillations du liquide sont toujours entachées d'harmoniques dont l'importance atteint parfois 15 à 20 % du phénomène fondamental. Pour mesurer celui-ci, l'analyse harmonique

préalable de l'oscillation résultante s'impose donc nécessairement. Dans les conditions courantes, l'influence des termes d'interaction entre ondes de périodes différentes, est faible, de l'ordre de 2 à 3 % et peut être négligés en première approximation. Les termes non linéaires des phénomènes purs sont, par contre, importants et il faut en tenir compte, en particulier, lors du calcul de l'amplitude théorique, qui intervient seule directement dans les formules résolutives, mais que l'on remplace souvent dans ces formules par l'amplitude du mouvement résultant.

Nous nous proposons de présenter une interprétation théorique à partir des formules approchées exactes au troisième ordre inclusivement, des mesures de pression faites par (5) dans le cas du clapotis. Un essai de (5) est caractérisé par les données suivantes : profondeur d'eau, 60 cm; longueur d'onde, 150 cm; amplitude apparente, 12 cm.



En admettant, avec Kouznetzov, que le phénomène est pur, nous avons calculé d'abord : l'amplitude théorique égale à celle du fondamental linéaire du phénomène; elle diffère par des termes du second ordre, au moins, de l'amplitude apparente, égale à la dénivellation entre crête et niveau moyen. L'amplitude théorique correspondante vaut 9,8 cm. Les répartitions théoriques de la pression dynamique ont été calculées ensuite le long du mur ventral à partir de (7) aux instants t = nT/8 où est la période et $n = 0, 1, 2, \ldots, 7$; le niveau du liquide est supposé au niveau moyen pour t = 0.

Les graphiques ci-dessus permettent de comparer les résultats expérimentaux aux valeurs données par les formules du second ordre [cf. (5) et (6)], et celles du troisième ordre de (7) où l'on a introduit l'amplitude théorique.

On doit conclure de là que la prise en compte de la valeur théorique de l'amplitude améliore sensiblement la concordance entre profils expérimentaux et théoriques. La correction du troisième ordre, relativement

faible, améliore, en général, cette concordance. Eu égard à la présence certaine a priori, d'harmoniques que le calcul néglige, et à l'imprécision des appareils enregistreurs de pression, la théorie donne une interprétation satisfaisante de l'expérience. On notera l'écart anormal pour K=5, résultat noté aussi par (°).

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) L. SANTON et C. MARCOU, Houille Blanche, 8, 1953, p. 411-417.

(2) L. Santon, Proc. of 5th Conf. Coastal Engineering, Grenoble, 1954, p. 187-207.

(3) J. Kravtchenko et L. Santon, Acles de la VII^e Assemblée Générale de l'A. I. R. H., II, L. N. E. C. Lisbonne, 1957, D. 2.

- (°) C. Marcou, Actes de la VII° Assemblée Générale de l'A. I. R. H., II, L. N. E. C. Lisbonne, 1957, D. 1.
- (5) A. I. KOUZNETZOV, Recueil des travaux de l'Institut de Génie Civil Kouibychev, Éditions d'état, Moscou, 20, 1957, p. 38 (en russe).
- (6) Rundgren, Water Wave Force Bulletin no 54, Transactions of the Royal Institute of Technology, Stockholm, 1958.
 - (7) C. CARRY et G. CHABERT D'HIERES, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1377.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

HYDRAULIQUE. — Méthode de calcul pour le tracé des parois des canaux d'amenée en courbe. Note de M. Exzo Levi, transmise par M. Léopold Escande.

Dans le projet d'un canal d'amenée conduisant les eaux vers un seuil déversant et dont l'entrée présente, en plan, une forme courbe, la principale difficulté réside dans la détermination de la courbure à donner au mur de guidage intérieur : si celle-ci est trop grande, l'eau décolle de la paroi en créant une zone tourbillonnaire parfois très étendue, qui trouble fortement l'écoulement sur le seuil (fig. 1). Si, au contraire, la courbure est trop faible, l'entonnement dans le canal se fait convenablement, mais on est alors conduit à des dimensions excessives de l'ouvrage.

En l'absence de règles permettant le calcul de la courbure du guideau, on doit faire appel au modèle réduit pour déterminer empiriquement une solution convenable.

Dans la présente Note, nous proposons une formule permettant l'établissement d'un projet lorsqu'on ne dispose pas de l'aide d'un laboratoire.

On sait que lorsqu'un courant d'eau traverse un coude de canal, le mouvement qui en résulte peut être assimilé à celui d'un vortex. Sur la figure 2, nous avons représenté la section axiale POQ d'un tel mouvement et la masse d'eau tourbillonnaire HOK qui remplit sa partie inférieure. Si la section radiale du canal d'amenée, telle que MM₀P₀P, coupe la région tourbillonnaire dans une zone MH, nous aurons la création d'un courant

troublé. Au contraire, si la section est NN₀P₀P, l'écoulement sur le seuil sera régulier.

Pour arriver à ce dernier résultat, il faut que la surface libre reste suffisamment éloignée de la zone tourbillonnaire, ce que nous pouvons obtenir en limitant convenablement la pente de la tangente TN à la surface libre dans son extrémité inférieure N. Nous partons de l'hypothèse, d'ailleurs vérifiée dans nos essais, que le mouvement dans une tranche assez éloignée du seuil, telle que NN₀P₀P, doit satisfaire avec une bonne approximation, la loi de mouvement du vortex libre (vitesses inversement proportionnelles aux distances de l'axe de rotation Oh).

Soient S_4S_2 le seuil déversant et AS_4 le guideau intérieur que, pour simplifier, nous supposerons circulaire avec un rayon r. Admettons également connus le rayon r_0 du guideau intérieur et la vitesse moyenne ρ_0 dans une section transversale BC, prise à peu près au centre du canal (fig. 3).

On peut objecter que, pour calculer ρ_0 , il faut connaître d'avance la largeur de la section et, par suite, la valeur de r; cependant, il suffira, dans un premier calcul, de l'apprécier d'une manière approximative, et, s'il était nécessaire, d'améliorer cette première approximation avec une deuxième estimation.

Nous supposerons que la vitesse ϱ_0 correspond à une trajectoire de rayon $(r+r_0)/2$.

Si nous appelons K une constante de proportionnalité convenable, nous pouvons écrire la loi du vortex libre

(1)
$$\varrho = \frac{K}{r}, \qquad \varrho_0 = \frac{2K}{r + r_0}.$$

D'autre part, désignons par h les hauteurs et h_0 la charge totale : nous avons sur la surface libre (fig. 2)

$$h = h_0 - \frac{v_0^2}{2g}$$
 ou $h = h_0 - \frac{K^2}{2gr^2}$.

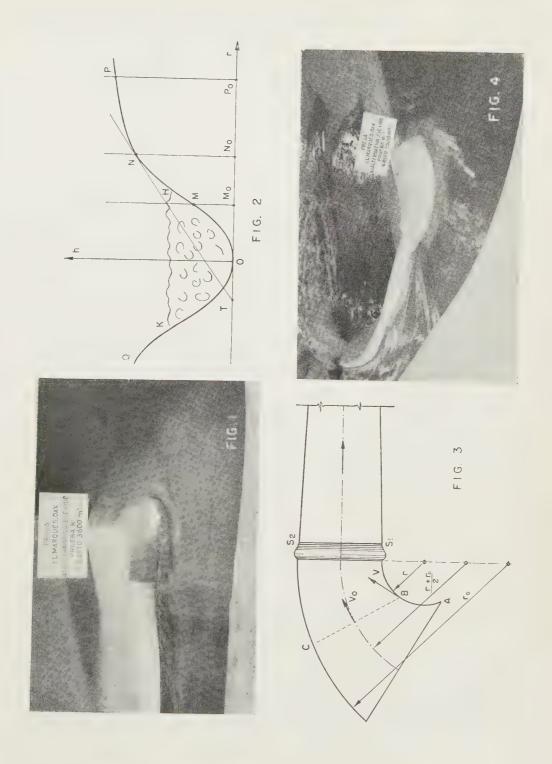
La pente de la tangente à la surface est

$$\alpha = \frac{dh}{dr} = \frac{K^2}{gr^3},$$

d'où, en éliminant la constante K par comparaison avec (1), on tire

(2)
$$\frac{(r+r_0)^2}{r^3} = \frac{4\alpha g}{\varrho_0^2}.$$

Dans le Laboratoire d'Hydraulique du Ministère des Ressources hydrauliques du Mexique, nous avons réalisé une série d'essais pour définir la courbure convenable à donner à l'entrée du déversoir du Barrage « El Marquès » dont les figures 1 et 4 montrent deux solutions. Dans la



solution finale (fig. 4), que nous considérons satisfaisante, on avait $\rho_0 = 4.6 \text{ m/s}$, $r_0 = 150 \text{ m}$, r = 50 m, et la pente α valait sensiblement 0,175. On voit que ces valeurs satisfont avec une très bonne approximation l'équation (2).

Pour un projet, le choix de a dépend du degré de régularité qu'on désire pour la surface libre; mais la valeur 0,175 peut être considérée comme

très acceptable. Dans ce cas, la formule (2) devient

$$\frac{(r+r_0)^2}{r^3} = 0.7 \frac{g}{c_r^2}$$

et permet de calculer le rayon r sans difficulté.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Théorie conforme dans C, de la particule de spin maximum 2. Note (*) de MM. Andrei Popovici, Ion Teodoresco et Georges Mărgulesco, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations conformes (A) dans C_6 (¹) donnent dans C_4 , les équations des états de spin de 2, 1, 0. Théorie non holonome, fusion des états de spin et de polarisation, double non-linéarité de type Born-Infeld (permitivité $\varepsilon \varepsilon_0$ et constante gravifique sk variables) et double singularité du champ (extension de la théorie de la double solution de L. de Broglie) résultent automatiquement de la théorie conforme.

1° Posons $\eta \equiv \overline{\eta}^{4/4} \equiv \mathfrak{E} \, e^{i\tau}$; soient $\mathfrak{E}^2 \, \mathcal{C}_{ab}$ l'amplitude et $2 \, i\tau \equiv 2 \, k_a x^a \equiv 2 \, \pi \, p_a x^a / h$ la phase de la métrique $\mathcal{G}_{ab} \equiv \psi_{\gamma ab} \equiv \eta^2 \, \mathcal{C}_{ab}$ de $\mathcal{V}_6(^4)$, $\partial \mathfrak{E} / \partial x^\lambda \equiv \partial \mathcal{C}_{ab} / \partial x^\lambda \equiv 0$, $p_\alpha \equiv i \, \mathcal{P}_\alpha$ est l'impulsion, $cp_4 \equiv c \, \mathcal{P}_4$ l'énergie, $\mathcal{M}_5 \equiv -ip_5/c \equiv \mathcal{P}_5/c$, $\mathcal{M}_6 \equiv p_6/c \equiv \mathcal{P}_6/c$ deux masses propres $(\tau, \, \mathcal{P}_a, \, \mathcal{K}_5 \equiv ik_5, \, \mathcal{K}_6 \equiv k_6$ et $\mathcal{M}_5, \, \mathcal{M}_6$ réels, $\mathcal{K}^2 \equiv \mathcal{K}_5^2 + \mathcal{K}_6^2$, $\mathcal{M}_{1,2} \equiv 2 \, \sqrt{6} \, (\mathcal{K}_5 \pm \mathcal{K}_6)$, $\partial k_a/\partial x^b = 0$). $l_a^5 \equiv \pi_a \equiv \eta \, a_a$, $l_a^6 \equiv -\alpha \lambda_a \equiv -\alpha \eta \, b_a$ étant des potentiels mésiques, pour $\lambda_6 \equiv \alpha \pi_5 \equiv \alpha \eta$, $\lambda_5 \equiv \pi_6 \equiv 0$ ($\alpha \equiv \pm i$) on a

(1)
$$G_{ik} \equiv h_{ik} + \pi_i \pi_k - \lambda_i \lambda_k$$
, $G_{i5} \equiv \eta \pi_i$, $G_{i6} \equiv -\alpha \lambda_i \eta$, $G_{\lambda \mu} \equiv \eta^2 \delta_{\lambda \mu}$.

Pour $\alpha_i^{\lambda} \equiv \partial x^{\lambda}/\partial \overline{x}^i$ gradients, les équations du champ sont invariantes pour les transformations de jauge de a_i , b_i . $\hat{\mathbf{C}}^a_{bc} - \hat{\mathbf{C}}^a_{bs} a_c - \hat{\mathbf{C}}^a_{bs} b_c$ (K. Yano) est la connexion d'une V_b^{λ} ($\hat{\mathbf{C}}^a_{bc}$, symboles de Christoffel pour \mathbf{C}_{ab}); la théorie non holonome du champ (Gh. Vrănceanu) résulte donc de la théorie conforme.

2° Soient $\tau_i \equiv k_5 \pi_i - \alpha k_6 \lambda_i$, $\eta_a \equiv \partial \ln \eta / \partial x^a (\equiv \mathfrak{C}_a + k_a)$, $\tilde{\eta}_i \equiv \eta_i - \tau_i / \eta$ (vecteur dans V_A), $-l/2 \equiv \psi^{-1} (\eta_i^i \psi)_{,i} + 2 \eta^i \tilde{\eta}_i + 2 \eta^k k_{\lambda}$. $a_{ik}, b_{ik}; \pi_{ik}, \lambda_{ik}; p_{ab}, q_{ab}; t_{ab}$ (les roteurs de $a_i, b_i; \pi_i, \lambda_i; p_a \equiv \eta^2 a_a \equiv G_{ab}, q_a \equiv \eta^2 b_a \equiv \alpha G_{ab}; t_a \equiv p_a' \pm q_a$) ont les valeurs absolues A, B; II, $\Lambda; p, q; \mathfrak{T}. p_{ab}, q_{ab}$ unifient dans $C_b, p^{i,k} \equiv \eta^2 a^{iik}, q^{i,k} \equiv \eta^2 b^{iik}, 2 \eta^2 \eta_i$ et $2 k_{\lambda} \eta^2$ (champs vectoriels et pseudoscalaires). Posons

$$\mathbf{z}^{2} \equiv \frac{u^{2}}{\eta^{2}} \equiv \mathbf{\Pi}^{2} - \mathbf{\Lambda}^{2}, \qquad \mathbf{s}^{\underline{i}} \equiv \frac{4 \, k_{\lambda} p^{\underline{i} \, \underline{\lambda}}}{\eta^{2}}, \qquad r^{\underline{i}} \equiv \frac{4 \, k_{\lambda} q^{\underline{i} \, \underline{\lambda}}}{\eta^{2}}.$$

3° Prenant dans $\psi = C^2 \mu(^4)$, $C^2 = 2/3$, on a $\psi = 2 \mu/3 = \mu' (\equiv \psi x/2 - \beta)$. Les équations (A_a) ou $(A'_a)(^4)(\sigma_{ab} = 0)$ prennent la forme

$$(\mathfrak{A}) \begin{cases} (a) \quad \mu^{\underline{i}\,\underline{k}} - \frac{\mu'\,g'\,\dot{\kappa}}{4} = 0 & \text{ou} \qquad \mathfrak{G}^{\underline{i}\,\underline{k}} + \mathfrak{E}^{\underline{i}\,\underline{k}} - \mathbf{K}^{\underline{i}\,\underline{k}} = 0 \\ (b_1) \quad (a'^{i\,k}\,\overline{\eta})_{,k} + \bar{\eta}\,s^{\underline{i}} = 0, \qquad (b_2) \quad (b'^{ik}\,\overline{\eta})_{,k} + \bar{\eta}\,r^{\underline{i}} = 0 \\ (c_1) \quad \psi^2 - z^2 = 2\,l\psi = 2\,i\,z\,\Delta (\equiv \mathbf{L}) & \text{ou} \quad (g'^{ik}) \, (\psi\eta^2\eta_i)_{,k} = \psi^2\eta^2\overline{k}^2, (c_{2,3}) \, \frac{1}{\varkappa_1} \equiv \frac{2}{\varkappa_2} = \psi \end{cases}$$

 $(\mathfrak{A}_{b,c})$ ou $\sigma_{a\lambda}$ = 0 ont la forme $\begin{bmatrix} t^{\frac{1}{a}} \frac{b}{L} \psi \end{bmatrix}_b = \psi^2 t^a / 3 \mathbb{C}^2$. (\mathfrak{A}_{c_i}) ou $\mu'/2 = \mu/3$ résulte de (\mathfrak{A}_a) .

 $4^{\circ} (\mathfrak{A}_{c_i}) \text{ donne pour } \psi, \psi x \equiv x' \text{ et pour } \beta:$

(2)
$$\begin{cases} \frac{1}{1+\varepsilon} = l\left(1 \pm \frac{1}{\varepsilon}\right), & \frac{r'}{1+\varepsilon} = l'\left(1 \pm \frac{1}{\varepsilon}\right), \\ \frac{3}{1+\varepsilon} = -l\left(1 \pm \frac{1}{\varepsilon''}\right) & \left(\varepsilon' + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} + \frac{2l'}{l'}\right). \end{cases}$$

Posons $s = (\varepsilon + 1)/(\varepsilon - 1)$, $\alpha_3 = \eta^2/2\sqrt{s}$, $\alpha_{4,2} = (K^2 + \alpha_2^2)^{1/2}$, $l/i\alpha_1 = l/\alpha_2 = l/\alpha_3$; on tire de $(\Re c_{2,3}) : \Pi/i\alpha_1 = \Lambda/\alpha_2 = iz/\alpha_3$. On a dans $(\Re c_4)$

$$\frac{\frac{\psi}{1}}{\Delta} = \frac{iz}{\ell} - \frac{\frac{\psi}{2}}{\frac{1}{2}} \left(= \frac{\mathbf{II}}{\ell} - \frac{1}{2} \right) = \left(1 - \frac{1}{z^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\sqrt{s}}{(s+1)}$$

 ψ , $iz = \psi/\sqrt{s}$, $\psi = \psi/s$ correspondent aux états de spin n/2 = 0, 1, 2 (et d'autre part, à la courbure coordonnées-durée, à la densité courant-charge et à la densité énergie-impulsion), ψ , $\psi\sqrt{\varepsilon}$, $\psi\varepsilon$ (ou ε , $\varepsilon\sqrt{\varepsilon}$, $\varepsilon\varepsilon$) aux états de polarisation m/2 = 0, 1, 2 (et d'autre part, à la courbure « magnétique », « gravifique », « électrique »).

On a pour n, m = 0, 1/2, 1, 3/2, 2:

(4)
$$\begin{cases} (a) & \frac{\psi}{\frac{nm}{\psi}} \equiv \frac{\Delta}{\frac{mm}{\phi}} = \frac{\frac{1}{\ell_{ab}}}{\frac{nm}{1,2}} \equiv s^{-\frac{n}{\frac{m}{\phi}}} \frac{m}{\epsilon^{\frac{m}{\phi}}}, \\ (b) & \frac{nm}{\Delta} = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad 4 \frac{\Delta}{\frac{n+2-m+2}{\psi}} = \left(1 - \frac{1}{s^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Pour $G_{ab} \equiv \tilde{\gamma}_{ab} \equiv \psi \gamma_{ab} \equiv \eta^2 C_{ab}$, $C_{ab} \equiv \hat{\gamma}_{ab}$ on tire $\tilde{\psi} = 1$, $i\tilde{z} = 1/\sqrt{s}$, $\tilde{\psi} = 1/s$ et $\eta^2 \equiv \psi$. De la formule (4) résultent : a. la fusion (non linéaire) des états de spin $s^{-1/s}$ (L. de Broglie) et des états de polarisation $\varepsilon^{1/s}$; b. $\varepsilon \varepsilon_0 \equiv 1/c^2 \tilde{\varepsilon} \tilde{\varepsilon}_0$ ($\varepsilon_0 = \text{Cte}$) est la permitivité non linéaire de type Born-Infeld [lagrangien $L \equiv 2l^2 (1 \pm 1/\varepsilon)$ dans $(\mathfrak{A}c_4)$]. Pour ε réel, dans (3), $\Delta \equiv \Delta$, $l \equiv \Delta$, $\Delta \equiv \Delta$ sont des valeurs maxima (variables) des champs $\psi \equiv \psi$, $iz \equiv \psi$, $\psi \equiv \psi$. Dans la métrique

 $\gamma_{ab} = \Delta_{nm} \gamma_{ab},$ on a $\Delta_{nm}^* = 1$; c. $sk = k/\bar{s}$ (ou $s \delta^2 \equiv k/c^2\bar{s}$) est la constante gravifique non linéaire variable $(k, Cte gravifique einsteinienne, dont la variation est postulée par P. Dirac, P. Jordan, G. Ludwig, <math>\delta = \sqrt{k/c}$; d. les champs à amplitude singulière [double singularité $s = \infty$ ou $\bar{s} = \infty$ ($\varepsilon = \pm 1$) et $\varepsilon = \infty$ ou $\bar{\varepsilon} = \infty$ ($\varepsilon = \pm 1$)] et continue, solutions des équations conformes (A), ont la même phase (extension de la théorie de la double solution de M. L. de Broglie).

5° Les équations (A), conformes dans C_4 et riemanniennes dans V_4 , sont non linéaires de type Einstein et Born-Infeld (M_5 , M_6 quelconques) et donnent les équations de conservation (A'c)(4) pour l'énergie-impulsion $\sigma^{i,k} = \mathfrak{G}^{i,k} + \mathfrak{E}^{i,k} - K^{i,k}$ (de traces nulles dans C_4 , V_4) et les courants $\bar{\eta}s^i$, ηr^i . On a deux champs mésiques p_{ab} , q_{ab} ou $t_{ab}^{1,2}$. (A a,b,c) sont des équations des états de spin 2, 1, 0 [pour $M_5 = M_6 = o$: (1) graviton classique, (2) champ électromagnétique (Born-Infeld) et gravitomagnétique (Blakett) et (3) champ χ . Toutes les solutions g_{ik} des équations einsteiniennes classiques de la gravitation pure sont aussi des solutions des équations conformes $\mathfrak{G}^{i,k} = o$ (H. Buchdahl).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) Comptes rendus, 248, 1959, p. 528.

(Chaire de Relativité, Faculté des Sciences Mathématiques et Physiques, Bucarest.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Interactions non locales et matrice de diffusion.

Note (*) de MM. John Potter et Khosrow Chadan, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous montrons comment, dans une interaction proton-proton qui est la somme d'une interaction locale (comprenant l'interaction coulombienne) et d'une interaction non locale séparable, on peut déterminer la partie séparable à partir de la partie locale et de la matrice de diffusion à toutes les énergies.

Considérons les interactions neutron-proton obtenues par la superposition d'une interaction locale à une interaction non locale séparable, toutes les deux étant centrales. L'un des auteurs (¹) avait montré que, moyennant certaines conditions de compatibilité, on peut determiner explicitement la partie séparable de l'interaction si l'on connaît sa partie locale et la matrice de diffusion à toutes les énergies. Nous allons généraliser ces résultats au cas des interactions proton-proton du même type. Ce problème nécessite une étude particulière du fait de la présence de l'interaction coulombienne.

Afin de simplifier la discussion, nous nous limiterons à l'onde S.

L'équation de Schrödinger radiale pour l'onde S s'écrit

(1)
$$\frac{d^{2}}{dr^{2}}\psi(\mathbf{E};r) + \mathbf{E}\psi(\mathbf{E};r) = \mathbf{V}(r)\psi(\mathbf{E};r) + \frac{2a}{r}\psi(\mathbf{E};r) + \varepsilon \mathbf{U}(r) \int_{0}^{\infty} dr' \mathbf{U}(r') \psi(\mathbf{E};r');$$

$$\hbar = 2\mathbf{M}_{r} = 1, \quad 2a = e^{2} > 0, \quad \varepsilon = \pm 1.$$

V(r) est l'interaction locale purement nucléaire et $\varepsilon U(r)$ U(r') est l'interaction non locale séparable. Nous supposons que les interactions vérifient les conditions suivantes $\binom{1}{r}$:

$$\begin{split} &\int_{\sigma} r^n |\mathrm{V}(r)| \; dr < \infty \qquad (n \equiv 1, \, 2); \\ \mathrm{U}(r) &\sim r^{-\alpha}, \quad \alpha < \frac{3}{2}; \qquad \mathrm{U}(r) \sim r^{-\beta}, \quad \beta > 2. \end{split}$$

Comme dans le cas neutron-proton, nous allons résoudre l'équation (1) en développant les fonctions U(r) et $\psi(E;r)$ sur les fonctions propres de l'interaction locale. Considérons donc l'équation de Schrödinger « locale » :

(2)
$$\varphi''(\bar{E};r) + \bar{E}\varphi(\bar{E};r) = V(r)\varphi(\bar{E};r) + \frac{2a}{r}\varphi(\bar{E};r).$$

Nous supposons que ni l'interaction locale, ni l'interaction totale n'admettent des états liés. Alors les équations (1) et (2) ne possèdent que des solutions « physiques » correspondant à des énergies positives (diffusion). Les propriétés des solutions de l'équation (2) ont été étudiées par P. Jauho (2). Elles se résument ainsi:

1° les solutions physiques $\varphi(\overline{\mathrm{E}}\,;r)$ définies par

$$\varphi(E; o) = o, \quad \varphi'(\overline{E}; o) = r, \quad \overline{E} = p^2 \ge o.$$

Ces solutions forment un ensemble complet de fonctions propres. La forme asymptotique de ϕ définit le déphasage « local » η_v par

(3)
$$\lim_{r \to \infty} \left[\varphi(p^2; r) - \frac{A(p)}{p} \sin(pr + \eta_{\mathbb{C}}(p, r) + \eta_{\mathbb{V}}(p)) \right] = 0,$$

(4)
$$\eta_{\rm C}(p,r) = -\frac{a}{p}\log 2pr - \arg\Gamma\left(1 + \frac{a}{ip}\right).$$

2° Les solutions $\varphi_{\pm}(p, r)$ définies par leurs formes asymptotiques

(5)
$$\lim_{r \to \infty} \left[\varphi_{\pm}(p; r) \mp \Gamma\left(\mathbf{1} \mp \frac{a}{ip} \right) e^{\pm ipr \pm \frac{a}{l\pi} \log 2pr - \frac{\pi a}{2p}} \right] = \mathbf{0}.$$

La fonction $\varphi(p^2; r)$, pour chaque valeur de r, est une fonction analytique de p dans tout le plan complexe, sauf au point p=0. Néanmoins, elle est bornée dans tout le domaine fini du plan p. Les fonctions $\varphi_{\pm}(p,r)$, r fixe $(o < r < \infty)$ sont analytiques, la première dans le demi-plan $\text{Im } p \geq 0$, la seconde dans le demi-plan $\text{Im } p \leq 0$, sauf toutefois au point p=0.

Néanmoins elles sont bornées si l'on atteint p = 0 en restant dans les demiplans énumérés.

Les solutions φ et φ_{\pm} ne sont évidemment pas linéairement indépendantes lorsque p est réel. Elles sont reliées par

(6)
$$\varphi(p^2; r) = \frac{\Lambda^2(p)}{2ip} \left[\frac{\varphi_+(p; r)}{\chi(p)} + \frac{\varphi_-(p; r)}{\chi^*(p)} \right],$$

(7)
$$\chi(p) = \mathbf{1} + \int_0^\infty dr f_+(p;r) V(r) \varphi(p^2;r);$$

 $f_+(p;r)$ est la solution de (2), sans le potentiel V(r), qui a la même forme asymptotique que φ_+ . La fonction $\chi(p)$ est analytique dans le demi-plan p>0. Elle n'a pas de zéro dans le demi-plan.

De plus

(8)
$$\lim_{p \to \infty} |\chi(p) - 1| = 0, \quad \operatorname{Im} p \geq 0.$$

La densité spectrale $\rho(\overline{E})$ de l'espace des fonctions propres $\varphi(\overline{E}; r)$ est définie par

(9)
$$\frac{d\rho(\overline{E})}{d\overline{E}} = \frac{1}{\pi} \frac{p}{\Lambda^2(p)}, \quad \overline{E} = p^2 > 0; \quad \frac{d\rho(\overline{E})}{d\overline{E}} = 0 \quad \overline{E} < 0.$$

La relation de fermeture s'écrit donc

(10)
$$\int d\varphi(\bar{\mathbf{E}}) \varphi(\mathbf{E}; r) \varphi(\tilde{\mathbf{E}}; r') = \hat{\phi}(r - r').$$

D'autre part, l'orthogonalité des fonctions s'exprime par

(11)
$$\int_0^\infty \varphi(p^2; r) \varphi(p'^2; r) dr = \delta(p^2 - p'^2) \left[\frac{d\rho}{d(p^2)} \right]^{-1}.$$

Pour touté fonction de carré sommable nous pouvons donc écrire

(12)
$$\begin{cases} a. & f(r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{r-x} dp \, \frac{p^2}{\mathbf{A}^2(p)} \varphi(p^2; \, r) f(p), \\ b. & f(p) = \int_{0}^{\infty} dr \varphi(p^2; \, r) f(r); \end{cases}$$

et

(13)
$$\int_{0}^{\infty} [f(r)]^{2} dr = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{p^{2}}{\Lambda^{2}(p)} [f(p)]^{2}.$$

Il résulte de toutes ces propriétés que la résolution de l'équation (1) peut se faire de la même façon que dans (1). Soit $\psi(k^2; r)$ la solution physique de cette équation. Sa forme asymptotique est

(14)
$$\psi(k^2; r) \underset{r \searrow \sigma}{\sim} \alpha \sin[kr + \eta_{\mathbb{C}}(k) + \eta_{\mathbb{V}}(k) + \eta_{\mathbb{V}}^{\mathbb{V}}(k)];$$

 $\eta_v^v(k)$, le déphasage additionnel dû à l'interaction séparable est donné par :

(15)
$$\frac{-2k}{\pi}\operatorname{tg}\eta_{\Gamma}^{V}(k) = F(k)\left[1 + P\int_{0}^{\infty}\frac{F(p)\,dp}{p^{2}-k^{2}}\right]^{-1},$$

(16)
$$\mathbf{F}(k) = \frac{2\varepsilon}{\pi} \frac{p^2 \mathbf{U}^2(p)}{\mathbf{A}^2(p)}, \qquad \mathbf{U}(p) = \int_0^\infty dr \, \mathbf{U}(r) \, \varphi(p^2; r).$$

La détermination de U(r) à partir de V(r) et $\eta(k)$ se fait donc de façon analogue à celle décrite dans (1). Moyennant des conditions de compatibilité identiques, nous obtenons finalement :

(17)
$$F(k) = -\frac{2k}{\pi} \sin \eta_{U}^{V}(k) e^{\alpha(k^2)} \prod_{k=1}^{\sigma} \left(1 - \frac{k_{x}^2}{k^2}\right),$$

(18)
$$\alpha(k^2) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\pi_U^V(p)}{p^2 - k^2} p \, dp.$$

D'où l'on tire U(k) à l'aide de (16) et ensuite U(r) par la relation (12a).

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) Ku. Chadan, Thèse, Paris, 1958; Nuovo Cimento, 10, nº 3, 1958, p. 892.

(2) P. Jauho, Ann. Acad. Sci. Fennica, A, nº 80, 1951. Remarquez les changements de notations.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — La déviation des ondes par le mouvement des milieux de propagation. Note (*) de M. André Metz, présentée par M. Louis de Broglie.

La question de la déviation des ondes liées à des milieux de propagation, par le passage d'un de ces milieux à un autre en mouvement par rapport au premier, a été abordée en 1925 à propos de l'aberration des étoiles (¹), et il a été démontré à ce propos que le phénomène de l'aberration tel qu'il est observé, est incompatible avec l'hypothèse de l'entraînement des ondes lumineuses par l'éther.

Cette hypothèse ayant été envisagée de nouveau récemment (2), il paraît intéressant de traiter la question de façon plus complète.

Il s'agit d'une sorte de réfraction à la surface de séparation des deux milieux.

Considérons une onde plane AB (à l'instant o) se propageant avec la vitesse c dans un milieu K et arrivant sous l'angle d'incidence i à la surface de séparation avec un autre milieu K', où la vitesse de propagation est la même, mais qui est animé d'une vitesse e (le long de cette surface). Soit A le point où cette onde touche la surface de séparation, et B un point tel que BD = c.

Au bout du temps t = 1, l'onde passera par le point D, mais le point du milieu K' qui se trouvait au temps o en A se trouve en A' tel que $AA' = \emptyset$, et la droite DC, trace de l'onde au temps = 1, est tangente en C au cercle de rayon c et de centre A'.

Soit r l'angle CDA.

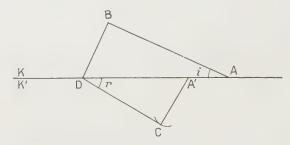
Comme AD = AA' + A'D, on a

$$\frac{c}{\sin i} = c + \frac{c}{\sin r}.$$

D'où

$$\sin r = \frac{c \sin i}{c - c \sin i}.$$

Si ϱ est très petit par rapport à c, et si i n'approche pas de $\pi/2$, la déviation est très faible et si l'on pose $\varepsilon = r - i$, on a $\varepsilon = (\varrho/c) \sin i$ tg i (en négligeant les termes en ϱ^2/c^2).



Cette formule montre que:

a. Par rapport au système de référence K, il y a toujours une déviation appréciable, sauf si i = 0.

b. Si plusieurs couches sont superposées, les déviations s'ajoutent à chaque surface de séparation.

Pour *n* déviations avec des vitesses $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n$ extrêmement faibles, et des surfaces de séparation parallèles, on peut considérer *i* comme constant et la déviation est, au total, $(V/c) \sin i \operatorname{tg} i$, en appelant V la vitesse $\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n$.

c. Cette déviation n'a aucun rapport avec l'aberration astronomique. Celle-ci est, en effet, $(\wp/c)\sin\theta$, θ étant l'angle de la direction de l'étoile observée avec la vitesse de la lunette à l'instant considéré. Dans l'hypothèse où l'éther voisin de la Terre serait totalement entraîné par la Terre, il n'y aurait aucune « aberration » des rayons lumineux au passage dans la lunette, au sens classique du mot. Si l'on suppose — ce qui semble vraisemblable — que la surface de séparation (ou les surfaces) est parallèle au plan de l'écliptique, les angles i et θ sont complémentaires. Les deux formules $(\wp/c)\sin i$ tg i et $(\wp/c)\sin\theta$ sont donc incompatibles.

En particulier, l'aberration est, en fait, maximum pour $\theta = \pi/2$ (elle

est alors de l'ordre de 20"), ce qui correspond à i=0, c'est-à-dire à une « déviation » nulle d'après le calcul précédent.

Si l'angle i augmente et se rapproche de $\pi/2$, il se produit un phénomène analogue à la « réflexion totale » dans l'étude classique de la réfraction. En effet, à partir d'un angle limite $i=\lambda$ tel que $c/\sin\lambda=c+v$ ou $\sin\lambda=c/(c+v)$ la construction précédente n'est plus possible, et les ondes ne peuvent plus pénétrer d'un milieu dans l'autre. Cet angle correspond à la déviation maximum pour des vitesses c et v données.

Pour c=300 000 k-sec (vitesse de la lumière) et $\nu=3$ 0 k-sec (vitesse de la Terre sur son orbite), cette déviation serait de l'ordre du grade ou du degré (plus exactement o° 48' ou o "90'), ce qui est très supérieur à toutes les « aberrations » constatées.

Les résultats qui précèdent, concernant la « déviation des ondes par le mouvement des milieux », ne peuvent donc s'appliquer à la propagation de la lumière, puisqu'ils sont, dans ce cas, infirmés par l'expérience. Mais ils peuvent avoir leur application pour toutes les ondes *liées* à des milieux de propagation, telles que : ondes mécaniques, sons et ultrasons.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. Metz, Comptes rendus, 180, 1925, p. 495.

(2) Datzeff, Comptes rendus, 245, 1957, p. 827 et 891 et A. Metz, Comptes rendus, 245, 1957, p. 2197. M. Datzeff affirme qu'en passant d'un milieu K dans un autre K' en mouvement par rapport à K, l'onde « conserve sa direction par rapport à K ».

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Notion de mouvement interne dans les masses fluides relativistes en rotation. Note de M. MAURICE KLÉMAN, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant deux points particuliers (centre de masse et centre de matière) du corps fluide relativiste, on décrit un mouvement moyen où l'expression de l'énergie de rotation est simple. Dans le cas du mouvement moyen de Weyssenhoff, on retrouve la loi générale de proportionnalité de l'énergie et de la fréquence.

1. Dans une Note précédente, nous avons montré qu'on peut attacher au centre de masse (¹) un repère mobile qui dépend de 16 paramètres $b_{\mu}^{(\xi)}$ liés par 10 relations. L'origine de ce repère est au centre de masse, animé de la vitesse unitaire constante $u_{\mu} = G_{\mu}/M_0$. On introduit des vitesses angulaires relativistes $\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu} = \dot{b}_{\mu}^{(\xi)} b_{\nu}^{(\xi)}$ et l'on se place dans ce repère pour étudier la vitesse unitaire ω_{μ} d'un point M du fluide suivant une ligne de courant (l), temps propre τ . Si τ_0 désigne le temps propre du centre de masse et K_{ν} le vecteur joignant le centre de masse au point M considéré, on a

(1) $\frac{d\tau}{d\tau_0} \omega_{\mu} = u_{\mu} + K_{\nu} \omega_{\mu\nu} + \frac{d}{d\tau_0} (K_{\xi}) b_{\mu}^{(\xi)}.$

(Le signe prime désigne les projections sur les axes du repère mobile.) De cette manière, lorsque le centre de masse décrit l'axe central, on peut lui lier tout point de (l) et l'on a une expression du mouvement de M par rapport à celui du centre de masse et du repère mobile. Cette expression dépend de six paramètres arbitraires, qui jouent sur les $\omega_{\mu\nu}$.

2. Il est bien évident qu'on peut étudier de la même manière le mouvement de M par rapport à n'importe quel point X décrivant une ligne (L), sans qu'il soit d'ailleurs besoin que (L) soit une ligne de courant du fluide (une ligne de courant est définie comme une solution des équations du mouvement $\partial_{\nu} T_{\mu\nu} = 0$, devant satisfaire des valeurs particulières de x_{μ} et w_{μ}). Si l'on désigne par θ le temps propre de X, v_{μ} sa vitesse unitaire, L_{μ} le vecteur joignant X au point M considéré, $a_{\mu}^{(\xi)}$ les 16 variables du repère lié à X et $\varpi_{\mu\nu} = \dot{a}_{\mu}^{(\xi)} a_{\nu}^{(\xi)}$ les vitesses angulaires, on aura, de même que plus haut :

(2)
$$\frac{d\tau}{d\theta} w_{\mu} - v_{\mu} = \overline{\omega}_{\mu\nu} \mathbf{L}_{\nu} + \frac{a\mathbf{L}_{\xi}'}{d\theta} a_{\mu}^{(\xi)}.$$

Par la suite, nous nommerons centre de densité de matière (ou plus rapidement centre de matière) le point X; cette dénomination appelle quelques remarques.

D. Bohm et J.-P. Vigier (¹) ont montré qu'on peut attacher à un fluide relativiste un point remarquable autre que le centre de masse classique (²), point lié à la densité de courant $j_{\mu} = D w_{\mu}$ ($\partial^{\mu} j_{\mu} = 0$), mais que ce « centre de matière » n'est pas un tenseur, qu'il dépend de la vitesse de l'observateur par rapport au fluide. Pour donner un sens covariant précis à ce point, il faut donc l'attacher à un hyperplan particulier, ce sera Π_0 , ($G_i = 0$). D'où la définition :

(3)
$$\left[\int_{\Pi_0} j_i^0 \, dv^0 \right] X_{\mu}^0 = \int_{\Pi_0} j_i^0 \, x_{\mu}^0 \, dv^0,$$

où l'exposant o indique que les variables sont prises dans le repère Π_0 . Puis dans tout système d'axes, le centre de matière relatif au repère Π_0 sera obtenu en faisant une transformation de Lorentz sur X_μ^0 , ce que nous notons X_μ . Le centre de matière, en général, ne décrit par une ligne de courant du fluide. Par la suite, nous n'aurons pas à utiliser les propriétés particulières du centre de matière impliquées par (3). Nous appellerons donc centre de matière tout point pour lequel nous écrivons une équation telle que (2), l'article de D. Bohm et J.-P. Vigier montrant qu'on peut définir un tel point ayant un sens physique précis.

3. Dans notre Note précédente, nous avons montré la signification physique de l'annulation du dernier terme de (2), c'est la rotation pure autour du centre de matière. Ici aussi nous ferons cette hypothèse, y joignant en plus celle de Weyssenhoff (3). On choisira M au centre de masse,

et $d\tau_0/d\theta$ de telle sorte qu'au centre de matière corresponde le centre de masse de l'hyperplan Π_0 . C'est donc étudier le mouvement du centre de masse autour du centre de matière, dans l'hyperplan Π_0 . Ces diverses hypothèses permettent d'écrire

(4)
$$\begin{cases} \frac{d\tau_{0}}{d\theta} u_{\mu} - c_{\mu} = \overline{\omega}_{\mu\alpha} R_{\alpha} = \frac{dR_{\mu}}{d\theta}, \\ \mathfrak{M}_{\mu\nu} c_{\mu} = 0 \quad \text{(Weyssenhoff)}, \\ \frac{d\tau_{0}}{d\theta} - \frac{1}{10} C_{\alpha} U_{\alpha} \right). \end{cases}$$

En multipliant la première de ces équations par $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$, et en remarquant que $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ $u_{\mu} = M_0 R_{\nu}$, il vient

(5)
$$- (G_{\alpha} v_{\alpha}) R_{\nu} = \mathfrak{I} \eta_{\mu \nu} \overline{w}_{\mu \alpha} R_{\alpha}.$$

Nous allons calculer $\mathfrak{M}_{\mu\nu} \mathfrak{S}_{\mu\varkappa} R_{\varkappa}$ dans le système d'axes particulier où $G_i = 0$. Dans ce système d'axes, nous avons $\mathfrak{M}_{4i} = -G_0 R_i$, $R_4 = 0$, $\mathfrak{M}_{12} = i S_3$ (4), où S_{μ} désigne le vecteur spin, indépendant par rapport au temps et au point où il est calculé. Il vient :

$$\begin{split} \mathfrak{M}_{\mu i} \varpi_{\mu j} R_j &= R_i (\mathfrak{M}_{21} \varpi_{21} + \mathfrak{M}_{31} \varpi_{31} + \mathfrak{M}_{23} \varpi_{23} + \mathfrak{M}_{14} \varpi_{14} + \mathfrak{M}_{24} \varpi_{24} + \mathfrak{M}_{34} \varpi_{34}) \\ &\quad - \frac{i}{2} (S_1 R_1 + S_2 R_2 + S_2 R_3) \varepsilon_{ijk} \varpi_{jk}, \\ \mathfrak{M}_{\mu i} \varpi_{\mu j} R_j &= 0. \end{split}$$

Sous forme covariante, cela s'écrit

(6)
$$\mathfrak{M}'_{\mu\nu}\overline{\mathbf{w}}_{\mu\alpha}\mathbf{R}_{\alpha} = \frac{1}{2}\mathbf{R}_{\nu}(\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\overline{\mathbf{w}}_{\alpha\beta}) + \frac{i}{2}\varepsilon_{\nu\alpha\beta\gamma}\overline{\mathbf{w}}_{\alpha\beta}u_{\gamma}(\mathbf{R}_{\mu}\mathbf{S}_{\mu}).$$

Cette quantité devant être égale à — $(G_x \, \rho_x) \, R_v$, et comme il n'ỳ a aucune raison de supposer $(i/2) \, \varepsilon_{\nu\alpha\beta\gamma} \, \varpi_{\alpha\beta} \, u_{\gamma}$ colinéaire à R_v , on en conclut que $R_{\mu} S_{\mu} = 0$ pour le centre de densité de matière dans le cas de Weyssenhoff. Cette proposition se vérifie d'ailleurs d'une autre manière. Utilisant la décomposition de $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$

$$\mathfrak{M}_{\mu\nu} = R_{\mu} G_{\nu} - R_{\nu} G_{\mu} + \frac{i}{2 M_0} \epsilon_{\mu\nu\alpha\beta} S_{\alpha} G_{\beta},$$

on en tire d'abord $\mathcal{M}_{\mu\nu}S_{\mu}=(R_{\mu}S_{\mu})\;G_{\nu}$, puis multipliant par u_{ν} ,

$$(R_{\mu}S_{\mu})(u_{\alpha}v_{\alpha}) = -\mathfrak{M}_{\mu\nu}v_{\mu}S_{\nu} = 0. \hspace{1cm} \text{c. Q. F. D.}$$

On obtient en fin de compte

(7)
$$m = -G_{\alpha} v_{\alpha} = \frac{1}{2} \mathfrak{M}_{\alpha\beta} \overline{\omega}_{\alpha\beta} = T.$$

4. T est bien l'énergie de rotation de la masse fluide relativiste. D. Bohm et J.-P. Vigier ont montré (1) que le centre de masse décrit autour du centre

de matière un mouvement circulaire de fréquence ω proportionnelle à m. Ces divers résultats justifient l'utilisation de (1/2) $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta}$ comme terme de rotation dans le lagrangien (5) de la masse fluide. (1/2) $\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta}$ est d'ailleurs la généralisation relativiste de l'énergie de rotation classique (1/2) $(\bar{1},\bar{\omega})\bar{\omega}$.

- (1) D. Bohm et J. P. Vigier, Phys. Rev., 109, no 6, 1958, .
- (2) C. Möller, Ann. Inst. H. Poincaré, 11, 1949, p. 251.

(*) J. WEYSSENHOFF, Acta Phys. Polonica, 9, 1947.

(') M. KLÉMAN, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1718 et 1831.

(*) F. Halbwachs, P. Hillion et J. P. Vigier, Nuovo Cimento, 10e série, 10, 1958, p. 817.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur un système d'équations d'ondes non linéaires généralisant les équations de la théorie du corpuscule de spin $\hbar/2$. Note de M. Gérard Petiau, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un modèle d'équation d'ondes non linéaire décrivant globalement un système interprétable comme un corpuscule de spin $\hbar/2$ et un champ vectoriel associé. Solutions ondes planes et dégénérescences de ce modèle.

Dans des Publications antérieures (¹), j'ai introduit un nouveau formalisme généralisant la théorie des particules à spin de Dirac-Fierz. Dans ce formalisme qui admet différents modèles, les corpuscules élémentaires sont décrits par les solutions d'équations d'ondes constituées par des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires. Je voudrais ici attirer l'attention sur un modèle particulier généralisant les équations de Dirac décrivant le corpuscule de spin $\hbar/2$. Ce modèle peut être considéré comme représentant au moyen d'un champ unique, à la fois un corpuscule de spin $\hbar/2$ et un champ vectoriel dont il serait la source.

Ce système corpuscule-champ est décrit par deux spineurs de Van der Waerden, soient ξ^l et $\eta^l(l=1,2)$ et un spineur mixte du second ordre ζ_{lm} $(\dot{l},m=1,2)$, vecteur ou pseudovecteur. Ces spineurs sont liés par le système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaire

$$\begin{cases} \partial_{lm} \xi^m = \mathbf{x}_1 \zeta_{lp} \eta^p, & \partial_{lm} \eta^m = \mathbf{x}_2 \zeta_{lp} \xi^p, \\ \partial_{lm} \zeta^{\hat{m}}{}_{\rho} + \zeta_{p\hat{m}} \zeta^{\hat{m}}{}_{l} = \mathbf{x}_3 (\xi_l \eta_p + \xi_p \eta_l) \end{cases}$$

x₁, x₂, x₃ désignant trois constantes réelles.

On détermine complètement les solutions ondes planes de ce système en écrivant que ξ^l , η^l , ζ_{lp} sont des spineurs fonctions d'une seule variable,

soit

$$u = \mathbf{K}ct - \left(\stackrel{\Rightarrow}{\mathbf{K}}\stackrel{\Rightarrow}{x}\right) = \mathbf{K}_{\mu}x^{\mu} = \frac{1}{2}\mathbf{K}_{lm}x^{lm},$$

$$\mathbf{K}_{2}\mathbf{K}^{2} + \mathbf{K}_{0}^{2}, \qquad \mathbf{K}_{lm}\mathbf{K}^{lnp} + \mathbf{K}_{0}^{2}\sigma_{c}^{p}.$$

Posant

$$(2) \qquad \qquad \tilde{z}' = a' \varphi_1(u), \qquad \gamma_i' = b' \varphi_2(u), \qquad \tilde{\gamma}_{in} = c_{in} \varphi_2(u),$$

les fonctions φ_1 , φ_2 , φ_3 sont liées par le système différentiel

(3)
$$\begin{cases} \varphi_1' = \varepsilon_1 \varphi_2 \varphi_3, & \varphi_2' = \varepsilon_2 \varphi_1 \varphi_3, & \varphi_3' = \varepsilon_3 \varphi_1 \varphi_2 \\ \varepsilon_{\varepsilon_1} = -1, \varepsilon_{\varepsilon_1} - \varepsilon_{\lambda_1} = -1; i, j, k = 1, 2, 3 j. \end{cases}$$

 λ_1 et λ_2 ($|\lambda_1| < |\lambda_2|$) désignant deux constantes réelles, la solution générale de (3) s'écrit

(4)
$$\varphi_i = \lambda_1 \operatorname{sn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \varphi_j = \lambda_1 \operatorname{cn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad \varphi_k = \lambda_2 \operatorname{dn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right).$$

Les spineurs constants a^l , b^l , c_{lm} sont alors solutions du système

$$\begin{array}{cccc} (\mathbf{K}_{lm}a^m = \varepsilon_1 \mathbf{x}_1 c_{lp}b^p, & \mathbf{K}_{lm}b^m & \varepsilon_2 \mathbf{x}_2 c_{lp}a^p, \\ (\mathbf{K}_{lm}^* c^m_p + \mathbf{K}_{pm}^* c^m_l = \varepsilon_3 \mathbf{x}_3 (a_l b_p + a_p b_l). \end{array}$$

La résolution de ce système conduit à la condition $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \chi_1 \chi_2 > 0$ (ou $\varepsilon_4 \varepsilon_{\chi_1} = \varepsilon_2 \varepsilon_{\chi_2}$). Cette condition étant satisfaite, on obtient, en désinant par u^l un spineur arbitraire,

(6)
$$\begin{cases} a^{l} = \sqrt{|\mathbf{x}_{1}|} u^{l}, \quad b^{l} = \sqrt{|\mathbf{x}_{2}|} u^{l}, \\ c_{j_{p}} = \frac{\varepsilon_{0} \mathbf{x}_{0} \sqrt{|\mathbf{x}_{1} \mathbf{x}_{2}|}}{|\mathbf{K}_{0}^{2}|} |\mathbf{K}_{j}^{m} u_{m} u_{p} + \frac{\varepsilon_{1} \varepsilon_{\mathbf{x}_{1}} \mathbf{K}_{j_{p}}}{\sqrt{|\mathbf{x}_{1} \mathbf{x}_{2}|}}. \end{cases}$$

La combinaison des constantes (6) et des solutions (4) du système (3) nous conduit à deux types de solutions ondes planes de (1).

a. Solutions du type électron de Dirac. — Les fonctions d'ondes principales sont ξ^l et γ_1^l , $\varepsilon_1 = +1$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -1$, $\varkappa_1 \varkappa_2 < 0$. Posant

$$\lambda_1 = \lambda \sqrt{|x_3|}$$
 (0 < $|\lambda_1|$ < 1), $\lambda_1 u' = v'$,

on obtient dans ce cas

(7)
$$\int_{\tau_{i}'(u)}^{\xi'(u)} \frac{\zeta'(u) = \sqrt{|x_{1}|} \, \varrho' \operatorname{sn}\left(u + \alpha_{0}, \, \lambda \sqrt{|x_{3}|}\right)}{\tau_{i}'(u) = \sqrt{|x_{2}|} \, \varrho' \operatorname{cn}\left(u + \alpha_{0}, \, \lambda \sqrt{|x_{3}|}\right)} \\
\int_{\tau_{i}'(u)} \frac{\zeta_{ip}(u)}{\left[-\frac{\varepsilon_{x_{3}} \sqrt{|x_{1}x_{2}|}}{\lambda^{2} \operatorname{K}_{0}^{2}} \operatorname{K}_{i}^{m} \varrho_{m} \varrho_{p} + \frac{\varepsilon_{x_{4}} \operatorname{K}_{ip}}{\sqrt{|x_{4}x_{2}|}}\right] \operatorname{dn}\left(u + \alpha_{0}, \, \lambda \sqrt{|x_{3}|}\right)} \\
\operatorname{Pour} \, x_{3} = o, \, \zeta_{ip} = \zeta_{ip}^{0} = \varepsilon_{x_{4}} \operatorname{K}_{ip} / \sqrt{|x_{4}x_{2}|}, \\
\xi'(u) = \sqrt{|x_{4}|} \, \varrho' \sin u, \quad \eta^{l}(u) = \sqrt{|x_{2}|} \, \varrho' \cos u.$$

Les fonctions $\xi^l(u)$ et $\varphi_l(u) = \zeta_{l\rho}^0 \, \eta^\rho(u)$ satisfont du point de vue des ondes planes aux équations

$$\partial_{im} \xi^m = \mathbf{z}_1 \varphi_i, \quad \partial_{im} \varphi^m = \mathbf{z}_1' \xi_i \quad \text{avec} \quad \mathbf{K}_0^2 = \mathbf{z}_1 \mathbf{z}_1'.$$

b. Solutions de type vectoriel principal. — Les fonctions d'ondes principales sont η' et ζ_{lm} (ou ξ' et ζ_{lm}), $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -1$, $\varepsilon_3 = +1$, $\varepsilon_{\varkappa_1} = \varepsilon_{\varkappa_2}$. Posant

$$\lambda_1 = \lambda \sqrt{|x_1|}$$
 (o < $|\lambda_1| < 1$), $e^l = \sqrt{|x_1|} u^l$,

on obtient

(8)
$$\begin{cases} \xi'(u) = v' \operatorname{dn}(u, \lambda \sqrt{|x_1|}), & \eta'(u) = \lambda \sqrt{|x_2|} v' \operatorname{cn}(u, \lambda \sqrt{|x_1|}), \\ \xi_{lp}(u) = \lambda \left[\sqrt{|x_2|} \frac{x_3}{K_0^2} K_l^m v_m v_p - \frac{\varepsilon_{x_*} K_{lp}}{\sqrt{|x_2|}} \right] \operatorname{sn}(u, \lambda \sqrt{|x_1|}) \end{cases}$$

Pour $|x_1| \rightarrow 0$,

$$\frac{\mathrm{dn}(u, \lambda \sqrt{|x_1|}) \to 1}{\mathrm{dn}(u, \lambda \sqrt{|x_1|}) \to 1} \quad \text{et} \quad \xi^l = v^l = \xi^l_{(0)} = \text{Cte}$$

$$\eta^l = \lambda \sqrt{|x_2|} v^l \cos u, \quad \zeta^l_{lp} = \lambda \left[\sqrt{|x_2|} \frac{x_3}{\mathbf{K}_0^2} \mathbf{K}_{l}^m v_m v_p - \frac{\varepsilon_{\mathbf{x}_2}}{\sqrt{|x_2|}} \mathbf{K}_{lp} \right] \sin u.$$

Nous écrirons alors

$$\zeta_{\dot{l}\dot{\rho}}\!=\!\mathrm{H}_{\dot{l}p}+\mathrm{E}_{\dot{l}p}\qquad\text{avec}\qquad\mathrm{H}_{\dot{l}p}\xi^{p}\!=\!\mathrm{o},\qquad\mathrm{K}_{l\dot{m}}\,\mathrm{E}^{\dot{m}}{}_{p}+\mathrm{K}_{p\dot{m}}\,\mathrm{E}^{\dot{m}}{}_{l}\!=\!\mathrm{o}.$$

Posant

$$\varphi_i = \zeta_{ip} \xi_{ip}^p = \mathbf{E}_{ip} \xi_{ip}^p, \qquad \chi_{ip} = \xi_{ip}^{(0)} \eta_p + \xi_{ip}^{(0)} \gamma_{il}$$

le système (8) donne

$$\begin{split} \partial_{\dot{l}m} \gamma^m &= \varkappa_2 \phi_{\dot{l}}, \quad \partial_{\dot{l}\dot{m}} \phi^{\dot{m}} = \varkappa_2' \gamma_{\dot{l}} \quad (K_0^2 = \varkappa_2 \varkappa_2'), \\ \partial_{\dot{l}m} \chi^{\underline{m} p} &= 2 \varkappa_3' \xi_{\dot{l}}^p, \quad \partial_{\dot{l}m} H^{\dot{m}}{}_p + \partial_{\underline{m}\dot{m}} H^{\dot{m}}{}_l = \varkappa_3 \chi^{lp} \quad (K_0^2 = \varkappa_3 \varkappa_3'). \end{split}$$

Pour $\chi_1 = 0$ le système (8) est donc équivalent du point de vue des ondes planes à deux systèmes décrivant l'un par η^l et φ_l un corpuscule de spin $\hbar/2$, l'autre par $\chi_{\underline{p}}$ et H_l^p un champ de corpuscules de spin \hbar .

Les solutions (7) et (8) nous permettent d'obtenir facilement les équations du second ordre satisfaites par les ondes planes $\xi^{l}(u)$, $\eta^{l}(u)$ et $\zeta_{l\rho}(u)$. Ce sont :

Pour les solutions (7) du cas (a):

$$\begin{split} & \square \ \ \xi_l - \mathrm{K}_0^2 \left(1 - \lambda^2 \, | \, \mathsf{x}_3 \, | \, \right) \, \xi_l + 2 \, | \, \mathsf{x}_1 \, \mathsf{x}_2 \, | \, \zeta_{l\dot{p}} \, \zeta^{\dot{p}q} \, \xi_q = \mathrm{o}, \\ & \square \ \ \eta_l - \mathrm{K}_0^2 \, \eta_l + 2 \, | \, \mathsf{x}_1 \, \mathsf{x}_2 \, | \, \zeta_{l\dot{p}} \, \zeta^{\dot{p}q} \, \eta_q = \mathrm{o}, \\ & \square \, \zeta_{l\dot{p}} - \mathrm{K}_0^2 \left(2 - \lambda^2 \, | \, \mathsf{x}_3 \, | \, \right) \, \zeta_{\dot{l}\dot{p}} + 2 \, | \, \mathsf{x}_1 \, \mathsf{x}_2 \, | \, \zeta_{\dot{l}\dot{m}} \, \zeta^{\dot{m}\dot{q}} \zeta_{\dot{q}\dot{p}} = \mathrm{o} \end{split}$$

Pour les solutions (8) du cas (b):

$$\begin{split} & \square \left[\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\lambda}^2 | \mathbf{x}_1 | \mathbf{K}_0^2 \boldsymbol{\xi}_l - 2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \boldsymbol{\xi}_{l \dot{p}} \boldsymbol{\xi}^{\dot{p} q} \boldsymbol{\xi}_q = 0, \\ & \square | \mathbf{n}_l + \mathbf{K}_0^2 \mathbf{n}_l - 2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \boldsymbol{\xi}_{l \dot{p}} \boldsymbol{\xi}^{\dot{p} q} \mathbf{n}_q = 0, \\ & \square | \boldsymbol{\xi}_{l \dot{p}} + \mathbf{K}_0^2 (1 + \boldsymbol{\lambda}^2 | \mathbf{x}_1 |) \boldsymbol{\xi}_{l \dot{p}} - 2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \boldsymbol{\xi}_{l \dot{m}} \boldsymbol{\xi}^{\dot{m} \dot{q}} \boldsymbol{\xi}_{\dot{q} \dot{p}} = 0. \end{split}$$

⁽¹) Comptes rendus, 246, 1958, p. 2581; 248, 1959, p. 1129 et article à paraître au Journal de Physique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la description collective de la résonance géante. Note de M. Georges Monsonego, présentée par M. Louis de Broglie.

Le modèle collectif de Goldhaber et Teller et ses différentes formulations (¹), expliquent l'absorption dipolaire dans l'effet photonucléaire comme un effet collectif. Par ailleurs, Wilkinson (²) rend compte de ce même phénomène en supposant un effet direct entre nucléon et photon incident. Peu de tentatives (³) ont, jusqu'à présent, été tentées pour unifier le modèle collectif avec le modèle des couches dans l'étude des oscillations dipolaires électriques. Nous nous proposons d'explorer, d'un point de vue uniquement méthodologique, les possibilités d'application des méthodes utilisées par Bohr et Mottelson dans le cas des rotations et des vibrations quadripolaires au cas des vibrations dipolaires. Pour cela nous utilisons la méthode générale de Jean et Touchard (³) qui permet de transformer l'hamiltonien H (... r_i ; ... p_i ...) = $\sum (p_i^2/2m) + V$ du noyau

en un nouvel hamiltonien

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}',$$

où \mathcal{H}_c décrit les vibrations dipolaires, \mathcal{H}_{int} , les autres modes de mouvement intrinsèques des nucléons et \mathcal{H}' représente les interactions entre oscillations collectives et mouvements intrinsèques.

Prenons pour variables collectives canoniquement conjuguées

(1)
$$\begin{cases} r = \sum_{K=1}^{\Lambda} t_K r_K \\ p = \frac{ZN}{N} \sum_{K=1}^{\Lambda} t_K p_K \end{cases}$$
 où $t_K = \begin{cases} \frac{1}{Z} \text{ pour les protons } K = 1 \dots Z, \\ -\frac{1}{N} \text{ pour les neutrons } K = Z + 1 \dots A. \end{cases}$

Supposons que les potentiels ne dépendent pas des vitesses, nous avons

$$\begin{bmatrix} \stackrel{\star}{r}, & \Pi \end{bmatrix} = \frac{ih}{M} \stackrel{\star}{p}$$
 avec $M = m \frac{ZN}{A}$.

Effectuant sur H les deux transformations unitaires

(2)
$$U_1 = e^{\frac{i}{\hbar} \stackrel{\lambda}{\pi}, \stackrel{\lambda}{r}} \quad \text{et} \quad U_2 = e^{-\frac{i}{\hbar} \stackrel{\lambda}{\lambda}, \stackrel{\lambda}{\rho}},$$

r et p deviennent les variables conjuguées α et π qui, par la suite, joueront le rôle de variables collectives et l'hamiltonien H devient

(3)
$$\mathcal{R} = \left(\Pi = \frac{1}{2M} \tilde{p}^2 \right) - \frac{1}{2M} \tilde{\pi}_2 - \frac{1}{2h^2} \sum_{i=j} \left[p_i' | p_j', \Pi | \left[\alpha_i \alpha_j + \frac{i}{h} \right] \tilde{p}, \Pi \right] \tilde{\alpha} + \dots$$

avec la condition supplémentaire

$$(3') r\psi = 0,$$

ψ étant fonction propre de (3). Nous prendrons comme hamiltonien d'ordre zéro du problème

(4)
$$\partial \mathcal{C}^0 = \left(\mathbf{H} - \frac{1}{2\mathbf{M}} \overset{\leftarrow}{p}^2\right) + \frac{1}{2\mathbf{M}} \overset{\leftarrow}{\pi}^2 + \frac{1}{2} \mathbf{C} \overset{\leftarrow}{\alpha}^2 \quad \text{avec} \quad \mathbf{C} = -\frac{1}{\hbar^2} \left\langle \left[p_i[p_i, \mathbf{H}]\right] \right\rangle,$$

en nous plaçant dans le cas d'un noyau à symétrie sphérique, la moyenne étant prise sur les états intrinsèques. Nous ne garderons dans \mathcal{H}' que le premier terme $(i/\hbar)\begin{bmatrix} \dot{p} \\ \dot{p} \end{pmatrix}$, H $\dot{\alpha}$. Remarquons qu'en utilisant le potentiel de l'oscillateur harmonique la séparation se fait exactement et l'on obtient rigoureusement (4) avec $C = M\omega^2$. Dans tout ce qui suit, nous négligerons les forces d'échange.

L'excitation dipolaire correspond à la transition de l'état fondamental décrit par $\Psi_0 = \psi_0(\dots r_i,\dots) \varphi_0(\tilde{\alpha})$ à l'état décrit par $\Psi = \psi_0(\dots r_i,\dots) \varphi_1(\tilde{\alpha})$ puisque l'opérateur transition dipolaire est $e(ZN/A)\tilde{\alpha}$. Tout revient pour le calcul de la section efficace totale intégrée au calcul de l'élément de matrice entre l'état S et P de l'oscillateur. On trouve aisément

$$\sigma(\gamma) = 2\pi^2 \frac{{\rm ZN}}{\Lambda} \, \frac{e^2}{hc} \Big(\frac{h^2}{m}\Big), \label{eq:sigma}$$

résultat donné par la règle des sommes, auquel on pouvait s'attendre, puisque cette transition collective épuise entièrement la somme des dipôles.

Le choix de la partie potentielle de H est, d'après (4), de particulière importance pour le calcul de C. Dans le cas d'un potentiel d'interaction $\sum_{i < j} V(r_{ij})$ sans forces d'échange nous obtenons en passant à

l'espace des moments, en supposant le noyau sphérique

(5)
$$C = -\left(\frac{ZN}{A}\right)^2 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \sum_{i < j} (t_i - t_j)^2 \int \rho(k) \, k_z^2 \, e^{ik(r_i - r_j)} \, d^3 k,$$

où ρ (k) est la transformation de Fourier de V (r_{ij}) . (5) montre que notre formalisme ne retient que la contribution due aux forces proton-neutron, car $C \neq 0$ pour $t_i \neq t_j$. Cela correspond bien à notre hypothèse de départ. Les résultats du tableau I ont été obtenus en supposant la densité constante à l'intérieur du noyau (défini par $R = r_0 A^{1/3}$ avec $r_0 = 1, 2.10^{-13}$ cm) nulle à l'extérieur. Les effets de surface ont été négligés. Avec ces hypothèses, il est par ailleurs facile de montrer que l'interaction \mathcal{BC}' est nulle en moyenne :

La deuxième ligne du tableau I montre le bon accord avec l'expérience (loi de résonance en A^{-1,6}) et la troisième ligne calculée dans le cas du cuivre nous montre la parfaite corrélation avec les profondeurs de puits usuellement adoptés.

La largeur de raies donnée par

$$\Gamma_0 \! \leq \! M_2 \qquad ext{avec} \quad M_2 \! = \! \sum_{n
eq n'} |\langle n' \, | \, \mathrm{H}' \, | \, n \, \rangle |^2 \quad (\ ^5),$$

 $|n'\rangle$ représente l'état $\Psi_0\Phi_1$ et $|n\rangle$ tous les autres états. Nous ferons le calcul dans le cadre du modèle des couches en prenant pour potentiel $V_K = (1/2) m\omega^2 r_K^2 + Dl_K^2$ et en supposant le noyau magique. A cause de (3') nous ne retiendrons que ceux des termes qui sont proportionnels à D. Le calcul nous donne :

$$\mathbf{M}_2 = \frac{5 \, \mathbf{Z} \mathbf{N}}{\mathbf{A}} \left(\frac{\omega}{\omega_{\text{colle tif}}} \right) t_{\mathbf{K}}^2 \, |\, \mathbf{D} \, |^2 \big[\, n_1 (\, \mathbf{N}_k' \, + \, l_k' + \, 3\,) \, (\, l_k' + \, t\,)^3 \, + \, n_2 (\, \mathbf{N}_k' - \, l_k' + \, 2\,) \, l_k'^3 \, \big],$$

 n_1 étant le nombre de particules pouvant subir la transition $N_k \to N_k' + 1$, $l_k' \to l_k' + 1$; n_2 étant le nombre de particules pouvant subir la transition $N_k' \to N_k' + 1$, $l_k' \to l_k' - 1$; le calcul donne 3 MeV pour ¹⁶O et 3,3 MeV pour ⁴⁶Ca.

Notre formalisme nous a permis aussi de traiter le cas des noyaux déformés et d'obtenir une corrélation entre l'élargissement ou le dédoublement de la raie [cf. aussi Okamoto (6)].

Nous retrouvons donc les aspects généraux de l'absorption dipolaire dans l'effet photonucléaire. D'autres études plus particulières et l'application à plusieurs cas d'espèce seront donnés ultérieurement.

- (1) GOLDHABER et TELLER, *Phys. Rev.*, 74, 1958, p. 1046; STEINWEDEL et JENSEN, *Z. Nat.*, 5a, 1950, p. 413; FERENTZ, GELL-MANN et PINES, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 836 (L).
 - (2) WILKINSON, Proceedings of the 1954 Glascow Conference, 1954, p. 161.
- (3) Fujita, *Prog. theor. Phys.*, 16, no 2, 1956, p. 112; Brink, *Nuclear Physics*, 4, 1957, p. 215.
- (4) Jean et Touchard, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1001; J. Phys. Rad., 19, 1958, p. 8.
 - (5) Theory of Quantum Radiation, Heitler.
 - (6) OKAMOTO, Prog. theor. Phys., 15, 1956, p. 75.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Évaluation de la fonction de distribution binaire d'un gaz quantique imparfait. Méthode générale. Note (*) de MM. Léopoldo Colin et Jean Peretti, transmise par M. Louis Néel.

Nous indiquons une méthode générale permettant d'évaluer la fonction de distribution binaire $\rho(\stackrel{\leftarrow}{r_1},\stackrel{\leftarrow}{r_2})$ en fonction de la température T et de la fugacité z. Cette méthode nécessite le calcul de l'intégrale d'essaim généralisée $A^{(2)}(\stackrel{\leftarrow}{r_1},\stackrel{\leftarrow}{r_2})$.

1. Soit $S_N(\overset{\leftarrow}{r_1},\ldots,\overset{\leftarrow}{r_N};\overset{\leftarrow}{r_1},\ldots,\overset{\leftarrow}{r_N})$ la matrice densité [ou propagateur (²), ou somme de Slater] d'un système de N particules de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac. Elle est liée, en l'absence d'interaction à celles, $S_4(\overset{\leftarrow}{r_i};\overset{\leftarrow}{r_i})$, des N particules, par la relation $[cf. \ (^1)]$:

$$S_{N} = \frac{1}{N!} \det^{\pm} \left[S_{1}(\overrightarrow{r}_{1}'; \overrightarrow{r}_{1}) S_{1}(\overrightarrow{r}_{2}'; \overrightarrow{r}_{2}) \dots S_{1}(\overrightarrow{r}_{N}'; \overrightarrow{r}_{N}) \right],$$

où dét[±] est un permanent ou un déterminant suivant la statistique choisie. Dans le cas d'une interaction $V(\overset{\leftarrow}{r}_1,\ldots,\overset{\leftarrow}{r}_N)$ symétrique vis-à-vis des coordonnées $\overset{\leftarrow}{r}_1,\ldots,\overset{\leftarrow}{r}_N,$ on définit la fonction $W_N(\overset{\leftarrow}{r}_1,\ldots,\overset{\leftarrow}{r}_N;\overset{\leftarrow}{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ par la relation

$$(2) W_N = N! S_N.$$

A l'aide de cette fonction, la fonction de partition Z_N et la fonction de distribution binaire $\rho_N(\stackrel{>}{r}_1,\stackrel{>}{r}_2)$ s'expriment ainsi

(3)
$$Z_{N} = \frac{1}{N!} \int W_{N}(\overrightarrow{r}_{1}, \ldots, \overrightarrow{r}_{N}; \overrightarrow{r}_{1}, \ldots, \overrightarrow{r}_{N}) d\overrightarrow{r}_{1} \ldots d\overrightarrow{r}_{N},$$

$$(4) \qquad \rho_{N}(\stackrel{\leftarrow}{r}_{1}, \stackrel{\rightarrow}{r}_{2}) = \frac{\mathfrak{I}}{Z_{N}(N-2)!} \int W_{N}(\stackrel{\rightarrow}{r}_{1}, \ldots, \stackrel{\rightarrow}{r}_{N}; \stackrel{\rightarrow}{r}_{1}, \ldots, \stackrel{\rightarrow}{r}_{N}) d\stackrel{\rightarrow}{r}_{1} \ldots d\stackrel{\rightarrow}{r}_{N}.$$

En principe W_N peut être représentée par une série infinie dont le n^{teme} terme fait intervenir le produit de n propagateurs correspondant à des particules libres; si l'on y remplace ces propagateurs par leurs équivalents classiques [expression entre crochets dans (r)], on obtient la fonction W_N^{cel} classique. V étant symétrique, on a

$$(5) \qquad W_{N} = \sum P'(\ldots)^{p_{\ell}} W_{N}^{(\epsilon)},$$

où $\sum P'$ est la somme des termes obtenus par permutation des coordonnées finales dans $W_N^{(cl)}$ [cf. (3)].

2. W_N, classique ou quantique, s'exprime (3), (4), (5) en fonction des fonctions d'essaim U par

(6)
$$\mathbf{W}_{N} = \sum_{\{\gamma_{k}\}} \prod_{l=1}^{N} \mathbf{U}_{\gamma_{l}}[\{\nu_{l}\}],$$

où $\sum_{\{\gamma_k\}}$ représente toutes les décompositions exhaustives possibles distinctes de l'ensemble des particules $\{N\}$ en sous-ensembles $\{\gamma_k\}$ disjoints non vides de γ_k particules et $\prod_{i=1}^{N}$ le produit de tous les U_{γ_i} correspondant à une décomposition donnée. Les équations (6) constituent en fait la définition des U et peuvent être aisément inversées [cf. (5)].

Pour ce qui nous concerne, les particules 1 et 2 jouent un rôle particulier, et la classification des sous-ensembles vis-à-vis de 1 et 2, donne la relation

(7)
$$W_{N} = \sum_{\substack{p=0 \\ p+q=N-1}} \sum_{\{p\}} U_{p+2}[1+2+\{p\}] W_{N+(p+2)}[\{s\}]$$

$$+ \sum_{\substack{p,q=10 \\ p \neq q=N-1}} \sum_{\{p\},\{q\}} U_{p+4}[1+\{p\}] U_{q+4}[2+\{q\}] W_{N+(p+q+2)}[\{t\}];$$

$$+ S = \sum_{\substack{p,q=10 \\ p \neq q=N-1}} \sum_{\{p\},\{q\}} U_{p+4}[1+\{p\}] U_{q+4}[2+\{q\}] W_{N+(p+q+2)}[\{t\}];$$

L'intégration de (7) sur les particules muettes {3, 4, ..., N} donne, avec l'aide de (3) et (4),

$$(8) \quad \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}} (\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) = \sum_{p=0}^{\mathbf{N}-2} \mathbf{A}_{p}^{(2)} (\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) \mathbf{Z}_{\mathbf{N}-(p+2)} + \sum_{p,q=0}^{p+q=\mathbf{N}-2} \mathbf{A}_{p}^{(1)} (\vec{r}_{1}) \mathbf{A}_{q}^{(1)} (\vec{r}_{2}) \mathbf{Z}_{\mathbf{N}-(p+q+2)},$$

où A(1) et A(2) sont des intégrales d'essaim généralisées :

$$(9) \quad \left(\begin{array}{c} \mathbf{A}_{p}^{(1)}(\overset{\star}{r}) &= \frac{\mathbf{I}}{p!} \int \mathbf{U}_{p+1}(\overset{\star}{r},\overset{\star}{t_{1}}\ldots\overset{\star}{t_{p}};\overset{\star}{r},\overset{\star}{t_{1}}\ldots\overset{\star}{t_{p}}) \overset{\star}{dt_{1}}\ldots\overset{\star}{dt_{p}} = (p+1)b_{p+1}, \\ \mathbf{A}_{p}^{(2)}(\overset{\star}{r}_{1},\overset{\star}{r}_{2}) &= \frac{\mathbf{I}}{p!} \int \mathbf{U}_{p+2}(\overset{\star}{r}_{1},\overset{\star}{r}_{2},\overset{\star}{t_{1}}\ldots\overset{\star}{t_{p}};\overset{\star}{r}_{1},\overset{\star}{r}_{2},\overset{\star}{t_{1}}\ldots\overset{\star}{t_{p}}) \overset{\star}{dt_{1}}\ldots\overset{\star}{dt_{p}}. \end{array} \right)$$

Ces intégrales sont différentes des intégrales définies par de Boer (6), mais nous paraissent plus utiles. b_p est la p^{tème} intégrale de Mayer (7), (4).

3. $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$ étant la grande fonction de partition, la moyenne ρ de ρ 0 sur un grand ensemble est donnée par

$$\rho = \sum_{N=2}^{\infty} \rho_N \frac{z^N Z_N}{\Xi} = F^{(2)} \left(\stackrel{\star}{r}_1, \stackrel{\star}{r}_2 \right) + F^{(1)} \left(\stackrel{\star}{r}_1 \right) F^{(1)} \left(\stackrel{\star}{r}_2 \right),$$

avec

(11)
$$\sqrt{\mathbf{F}^{\pm}} = \sum_{p=0}^{\infty} (p+1)b_{p+1}z^{p+1} = \rho_{v} \quad (\text{densit\'e mol\'eculaire}),$$

$$\sqrt{\mathbf{F}^{\pm}} = z \sum_{p=0}^{\infty} N_{p}^{\pm} z^{p+2}.$$

Le problème se réduit au calcul des $\Lambda_{\rho}^{(2)}$, à l'aide de l'équation (5). Un calcul de ce genre a été effectué quand V est un potentiel de sphères impénétrables et sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) K. Husimi, Proc. Math. Phys. Soc. Japan, 22, 1940, p. 264.

(2) E. W. Montroll et J. C. Ward, Phys. Fluids, 1, 1958, p. 55.

- () K. Huang, T. D. Lee et C. N. Yang, Stevens Conference on Many-Body Problem, 1957.
- (1) B. Khan et G. E. Uhlenbeck, *Physica*, 5, 1938, p. 399.
- () J. MAYER et E. MONTOLL, J. Chem. Phys., 9, 1941, p. 2.
- (') J. DE BOER, Rep. Prog. Phys., 12, 1949, p. 305.
- (7) J. E. MAYER, J. Chem. Phys., 5, 1937, p. 67.

(Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, University of Maryland, College park, Maryland, U. S. A. et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Université de Grenoble.)

SEMI-CONDUCTEURS. — Lumière de recombinaison par l'intermédiaire d'impuretés dans le germanium. Note (*) de M^{me} Arlette Gosnet, MM. Olivier Parodi et Claude Benoit a la Guillaume, présentée par M. Louis de Broglie.

Deux raies d'émission, à 0,707 et 0,734 eV, sont attribuées à des recombinaisons directe et indirecte par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés. Une troisième raie, à 0,714 eV, peut être attribuée à la recombinaison d'un exciton indirect.

L'allure des bandes d'énergie, dans le germanium, est donnée par la figure 1. A basse température, les électrons libres sont concentrés en B, les trous libres en A. Ils peuvent se recombiner par des processus divers. Nous ne considérerons, dans cette étude, que les processus radiatifs suivants :

1. Recombinaison bande à bande, A-B (¹), (²). — Cette transition est interdite au premier ordre (les règles de sélection exigent que $\overrightarrow{\Delta k} = 0$). Elle pourra avoir lieu au second ordre avec émission simultanée d'un phonon de vecteur d'onde \overrightarrow{k}_m (à basse température, la probabilité d'absorption d'un phonon est négligeable). Soient E_G la largeur de la bande interdite et $\hbar \omega_p$ l'énergie du phonon émis, le photon émis aura une énergie $\hbar \omega_0 = E_G - \hbar \omega_p$.

2. Recombinaison d'un exciton indirect. — Un électron et un trou libres peuvent se lier, par attraction coulombienne, à l'état d'exciton. Ils peuvent ensuite se recombiner avec émission simultanée d'un photon et d'un phonon de vecteur d'onde k_m . Soit E_{ex} l'énergie de liaison de l'exciton, l'énergie du photon émis sera $\hbar \omega_0' = E_G - \hbar \omega_p - E_{ex}$.

3. Recombinaison par l'intermédiaire d'un niveau d'impureté (3). — Un électron lié à un atome d'impureté peut se recombiner avec un trou libre. Pour un tel électron lié, le vecteur d'onde k n'est plus un « bon nombre quantique ». La transformée de Fourier $\Phi(k)$ de sa fonction d'onde présentera, dans le cas d'un atome donneur, un maximum aigu en D, mais ne sera pas rigoureusement nulle en F. Par contre, la probabilité de transition directe F-A, processus du premier ordre, est beaucoup plus grande que la probabilité de transition indi-

recte avec émission de phonon D-A. Un calcul très sommaire, qui fera l'objet d'une communication ultérieure, donne, comme rapport des intensités, $I_{F\cdot A}/I_{D\cdot A} \simeq 1$, 4. Soit E_t l'énergie d'ionisation de l'impureté, on doit s'attendre à observer deux raies d'énergie

$$\hbar \omega_1 = E_6 - E_1 - \hbar \omega_P$$
 (D-A), et $\hbar \omega_3 = E_6 - E_I$ (F-A).

Résultats expérimentaux. — Le dispositif utilisé est celui mis au point par C. Benoit à la Guillaume (2), (3).

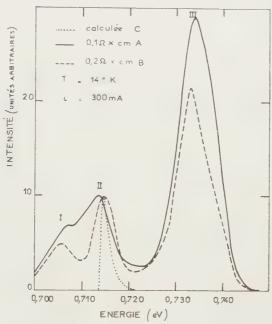


Fig. 1. - Bandes d'énergie dans le germanium.

Nous avons porté sur la figure 2 les résultats obtenus avec deux spécimens dopés à Sb de résistivité voisine de $0,1\Omega$.cm (courbe A) et de $0,2\Omega$.cm (courbe B). On observe trois raies (I, II, III). Les courbes obtenues ont été normalisées sur la raie II.

Les intensités des raies I et III varient comme la densité d'impuretés, et elles ont la même cinétique. A très fort courant, ces deux raies disparaissent, en même temps qu'on observe un changement de régime dans la jonction qui correspond à un phénomène d'ionisation des impuretés par chocs. Il semble donc raisonnable de les attribuer à une recombinaison par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés. Les positions des maxima de ces raies sont données par le tableau I en unités de 10⁻³ eV.

TABLEAU I.

C. R., 1959, 1er Semestre. (T. 248, No 11.)

La valeur de E_{34} est en bon accord avec l'énergie d'un phonon longitudinal acoustique, $(27.5 \pm 0.5).10^{-3}$ eV $(^4)$, $(^7)$. On peut donc interpréter les raies I et III par les transitions A-D et A-F.

Nous avons tracé sur la figure 2 une courbe d'émission C calculée d'après les résultats d'absorption de MacFarlane et al. (*). La contribution principale provient de la partie de la courbe que ces auteurs attribuent à une absorption avec formation d'exciton. La courbe C coïncide en position avec la raie II. Il

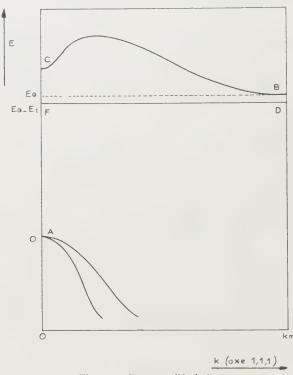


Fig. 2. - Spectres d'émission.

semble donc raisonnable d'attribuer cette raie à la recombinaison radiative d'un exciton indirect. La meilleure détermination de son énergie de liaison est $E_{ev} = (2.5 \pm 0.4).$ 10 ° eV (°). Le tableau I donne les énergies E_{r} et E_{G} :

$$E_{I} = \hbar(\omega_{II} - \omega_{I}) + E_{ex}, \qquad E_{G} = \hbar\omega_{II} + E_{ex} + \hbar\omega_{P} - \frac{1}{2}kT,$$

en tenant compte de la largeur des raies. Les valeurs trouvées sont compatibles avec les valeurs généralement admises :

$$E_1 = 9.8. \, \text{to} \ ^{\circ} \, \text{eV} \ ^{(\circ)}, \qquad E_6 = (744 \, ^{+} \, \text{o}, \text{f}). \, \text{to} \ ^{\circ} \, \text{eV} \ ^{(\circ)}.$$

(*) Séance du 26 janvier 1959.

⁽¹⁾ J. R. HAYNES et H. B. BRIGGS, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 647; R. NEWMANN, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1313.

(2) C. Benoit a la Guillaume, Comptes rendus, 243, 1956, p. 704; C. Benoit a la Guillaume, Thèse, juin 1958.

(3) A. Gosnet, D. E. S., novembre, 1958.

(*) G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington et V. Roberts, Phys. Rev., 108, 1957, p. 1377.

(5) B. Lax, L. M. Roth et S. Zwerdling, Communication au Congrès de Rochester, août 1958; S. Zwerling, B. Lax, L. M. Roth et K. J. Button, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 477.

(6) H. Y. FAN, P. FISHER et A. K. RAMDAS, Communication au Congrès de Rochester, août 1958.

(7) B. N. Brockhouse et P. K. IYENGAR, Phys. Rev., 111, 1958, p. 747.

MAGNÉTISME. — Diffusion des neutrons froids par le fluorure de manganèse (MnF2). Note (*) de M. Daniel Cribier, M^{me} Magda Ericson, MM. Bernard Jacrot et Gobalakichéna Sarma, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie la diffusion de neutrons de $4.5~\text{\AA}$ par MnF2. La largeur en énergie de la raie diffusée tend vers zéro avec le vecteur diffusion. Les expériences confirment la théorie de De Gennes du phénomène.

Les neutrons interagissent par l'intermédiaire de leur moment magnétique avec les spins des ions ou des atomes magnétiques. Les sections efficaces de diffusion qui en résultent sont du même ordre de grandeur que les sections efficaces nucléaires et sont donc aisément mesurables.

La diffusion des neutrons par une substance paramagnétique présente, ainsi que l'a montré Van Vleck (¹), un caractère inélastique dû à l'existence de forces d'échange entre les ions magnétiques. Le spectre en énergie des neutrons diffusés a, selon Van Vleck, une forme gaussienne dont le deuxième moment est donné par

$$\left|\left\langle w^{2}\right\rangle \right|\leq\frac{3}{3}\left|\pi\left(S-\tau\right)\left(\frac{2|J|}{\hbar}\right)^{2},$$

ħω est le changement d'énergie des neutrons;

J, l'intégrale d'échange;

S, le spin de l'ion magnétique;

z, le nombre de voisins magnétiques.

De Gennes (²) a montré que ce résultat n'est vrai que pour les grands angles de diffusion tels que $Kb > \pi$, si b est la distance entre voisins magnétiques et K la longueur du vecteur diffusion. Aux petits angles de diffusion par contre, le spectre en énergie des neutrons diffusés a une forme de Lorentz dont la largeur tend vers zéro lorsque l'angle de diffusion tend vers zéro.

On sait (3) que la section efficace par unité d'énergie des neutrons diffusés est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\,d\varepsilon} = \left(\frac{ge^2}{m_0\,c^2}\right)^2 \frac{1}{3\,\pi\,h}\,\frac{k'}{k} |f(\mathbf{K})|^2 \sum_{\mathbf{K}} \int e^{i\left(\mathbf{K},\mathbf{K}-\omega_l\right)} \gamma_{\mathbf{K}}(t)\,dt,$$

g = 1,91, moment magnétique du neutron, mesuré en magnétons nucléaires;

 e^2/m_0c^2 , rayon classique de l'électron;

 ϵ , énergie des neutrons diffusés, k' leur vecteur d'onde;

 \vec{k} , vecteur d'onde des neutrons incidents;

 $\vec{K} = \vec{k'} - \vec{k}$, vecteur diffusion, $K = |\vec{K}|$;

tw, changement d'énergie des neutrons lors de la diffusion;

f(K), facteur de forme, égal à 1 pour K = o.

La somme $\sum_{\vec{k}}$ est étendue à tous les atomes magnétiques du réseau.

Le calcul de Van Vleck revient à négliger les corrélations entre deux spins différents. En réalité, la fonction de corrélation instantanée se réduit à une fonction $\hat{c}(\hat{r})$ mais les corrélations entre deux spins différents considérés à des instants différents ne sont pas nulles.

Si K est grand, la quantité $e^{i\vec{k}\cdot\vec{k}}$ a un comportement rapidement oscillatoire, les termes correspondant à $\vec{R} \neq 0$ se compensent, on peut négliger les corrélations entre spins différents. Au contraire, si K est petit ou voisin d'un vecteur du réseau réciproque, il faut tenir compte des corrélations entre tous les ions.

Les expériences faites jusqu'ici (4) étudiaient le spectre diffusé à des angles de diffusion pour lesquels les calculs de Van Vleck sont applicables.

Nous avons étudié expérimentalement la diffusion des neutrons par du fluorure de manganèse MnF_2 en poudre. Nous avons effectué en particulier des mesures à des angles tels que $Kb < \pi$.

Les neutrons incidents sont rendus approximativement monochromatiques par un sélecteur mécanique (5). La longueur d'onde incidente moyenne est 4,5 A. Nous avons mesuré par une méthode de temps de vol le spectre des neutrons diffusés à plusieurs angles.

La figure i représente le spectre en énergie des neutrons diffusés à un angle de 23°, ainsi que le spectre des neutrons incidents.

La figure 2 représente la largeur à mi-hauteur du spectre diffusé pour des neutrons incidents monocinétiques. La courbe est calculée d'après les formules données par de Gennes, les points sont déduits des spectres

mesurés expérimentalement. Nous avons effectué des mesures aux températures de 300 et 600° K.

La largeur tend bien vers zéro pour les petits angles de diffusion. La largeur expérimentale est en bon accord avec celle calculée.

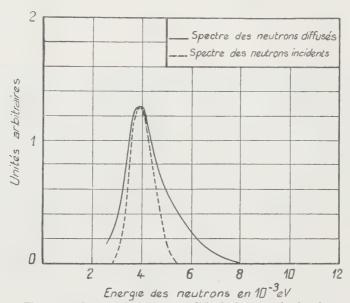


Fig. 1. — Spectre des neutrons diffusés à un angle de 23°.

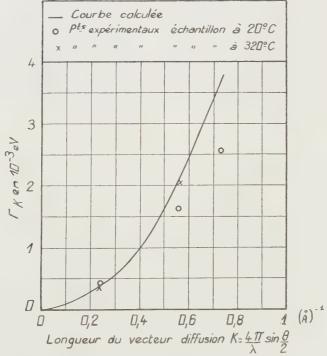


Fig. 2. — Largeur à mi-hauteur du spectre des neutrons diffusés en fonction de la longueur du vecteur diffusion.

Par contre, pour un angle de diffusion de 90° (K = 1,97) où la formule de Van Vleck est, en principe, applicable le spectre expérimental s'écarte considérablement du spectre prévu. Le dernier a une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est 5,5.10⁻³ eV. Expérimentalement, on trouve une largeur d'environ 10⁻³ eV.

Des mesures sont en cours pour essayer d'expliquer cette anomalie.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) VAN VLECK, Phys. Rev., 55, 1939, p. 924.

(2) DE GENNES, J. Phys. Chem. Solids, 4, no 3, 1958, p. 223.

(3) VAN HOVE, Phys. Rev., 95, 1954, p. 1374.

(4) Brockhouse, Phys. Rev., 99, 1955, p. 601; A. E. C. L., no 365, PR-P-31.

(5) GOBERT et JACROT, J. Phys. Rad., 19, 1958, p. 51 A.

MAGNÉTISME. — Structure magnétique de la pyrrhotine. Note de M^{me} Marie-Jeanne Besnus, transmise par M. Gabriel Foëx.

La méthode des figures de poudre appliquée à la pyrrhotine a permis de mettre en évidence les macles à 60° prévues par P. Weiss, feuillets plans de $3\,\mu$ d'épaisseur perpendiculaires à l'axe c. D'après les observations faites, les parois des domaines semblent à l'intérieur de ces macles être parallèles à la direction de facile aimantation conformément à l'interprétation proposée par L. Néel.

Nous avons étudié les domaines magnétiques de cristaux naturels de pyrrhotine, par la technique des solutions colloïdales de Bitter (¹). La pyrrhotine qui a fait l'objet de nombreuses études de P. Weiss (²), (³), est ferromagnétique dans un plan où elle possède une direction de facile aimantation et pratiquement paramagnétique suivant la direction perpendiculaire à ce plan.

De ses études magnétiques, P. Weiss avait conclu que la pyrrhotine est de structure orthorhombique, l'axe c correspondant à la direction d'aimantation paramagnétique, les axes a et b, de facile et de difficile aimantation définissant le plan magnétique. L'existence de macles, association de cristaux à axe c commun et décalés angulairement de 60° autour de cet axe, donne l'apparence d'une symétrie hexagonale tant au point de vue structural (4) que magnétique. F. Bertaut a précisé cette structure qui, en réalité, est légèrement monoclinique : $\beta = 89^{\circ} 55'$ (5).

Nous avons étudié la structure des domaines magnétiques sur deux faces d'un cristal provenant du Bristenstock (Suisse) : l'une de ces faces est le plan magnétique, la seconde contient l'axe c.

Sur la face contenant l'axe c le colloïde se dépose suivant des lignes parallèles entre elles et perpendiculaires à cet axe. Ces lignes qui traversent tout le cristal sont assez régulièrement espacées, leur distance moyenne est

d'environ 2,8 \(\mu\), elles ne se déplacent pas sous l'action d'un champ magnétique (fig. 1). Nous avons, après polissage, retrouvé ces mêmes lignes sur un deuxième cristal d'origine inconnue, primitivement d'aspect feuilleté. Dans ce cristal leur écartement est de 3,5 \(\mu\) environ (fig. 2). D'autre part, on remarque sur cette même figure des dépôts colloïdaux placés entre deux lignes précédentes voisines. Ils se déplacent latéralement entre les

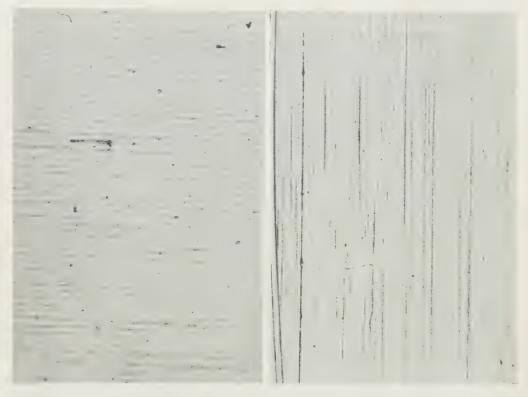


Fig. 1 (G × 525).

Fig. 2 (G \times 280).

deux mêmes lignes lorsqu'on applique un champ magnétique, même très faible, parallèlement au plan de facile aimantation.

Ce même cristal possède une face faisant un angle d'une dizaine de degrés avec le plan magnétique. Les figures obtenues sur cette surface sont compliquées et peuvent être classées en deux catégories. On trouve, d'une part, un type de figures formé de deux familles de lignes fines, parallèles, ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ magnétique et faisant un angle de 60° entre elles (fig. 3), et, d'autre part, quelques lignes mal définies se déplaçant sous l'action d'un champ parallèle au plan magnétique.

On retrouve, dans le plan magnétique du premier cristal, ces mêmes familles de lignes faisant un angle de 60° entre elles, mais sous la forme de dépôts colloïdaux beaucoup moins denses.

Quelquefois, on peut distinguer des lignes parallèles entre elles (fig. 4) se déplaçant ou s'évanouissant sous l'action d'un champ magnétique

parallèle au plan de facile aimantation.

Les lignes de colloïde perpendiculaires à l'axe c, distantes de 2,8 et 3,5 μ dans les deux cristaux étudiés, traversant tout le cristal et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ de quelques centaines d'œrsteds ne représentent certainement pas de parois de domaines de Weiss. Si l'on associe



Fig. 3 (G × 165).

Fig. 4 (G \times 230).

à ces lignes celles observées sur la face perpendiculaire à l'axe c faisant des angles de 60° entre elles et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ on est conduit à identifier les structures observées avec les macles de la pyrrhotine. Ces macles seraient donc des éléments plans d'une épaisseur de $3\,\mu$ environ, contenant le plan magnétique du cristal et possédant l'axe c en commun selon l'hypothèse de Weiss. Le plan d'observation perpendiculaire à l'axe c intéresserait plusieurs macles du fait de son manque de planéité.

Les lignes de colloïde se déplaçant sous l'action d'un champ s'identifient naturellement avec des parois de domaines. Ces parois se groupent en lignes parallèles à l'intérieur de chaque macle, dans la direction de facile

aimantation selon l'interprétation proposée par L. Néel (6). Si les domaines sont très minces du fait de l'épaisseur réduite des macles, ils semblent, par contre, pouvoir être très larges. Ces parois semblent pouvoir se grouper à travers plusieurs macles pour se déplacer parallèlement au plan magnétique. Les lignes très serrées observées sur le second cristal seulement, dans la face faisant un angle d'une dizaine de degrés avec le plan magnétique et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ magnétique de quelques centaines d'œrsteds, sont en attendant sans interprétation.

- (1) F. BITTER, Phys. Rev., 38, 1931, p. 1903 et 41, 1932, p. 507.
- (4) P. Weiss, J. Phys. Rad., 4, 1905, p. 469 et 829.
- (i) P. Weiss et J. Kuentz, J. Phys. Rad., 4, 1905, p. 847.
- (1) N. Alsén, Geol. Fören Förhandl., Stockholm, 47, 1925, p. 19.
- (5) F. BERTAUT, Acta Crystallogr., 6, 1953, p. 557.
- (°) L. Néel, Coll. Nat. Magn., Strasbourg, 8-10 juillet 1957, édition C. N. R. S., Paris, 1958, p. 1.

(Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Étude théorique et expérimentale du champ d'une série de lentilles magnétiques cylindriques. Note (*) de MM. Pierre Gautier et Claude Latour, transmise par M. Gaston Dupouy.

Partant de l'hypothèse $\mu=\infty$ on calcule l'induction dans le plan de symétrie des lentilles cylindriques en fonction des dimensions des pièces polaires et du nombre d'ampères-tours. Pour les entrefers petits devant la largeur de la fente, on obtient le modèle de Grivet-Lenz. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les mesures effectuées dans une série de lentilles non saturées.

1. Induction maximum dans le plan de symétrie. — La figure 1, en haut, représente la coupe des pièces polaires d'une lentille cylindrique par un plan médian. Si S, D_1 et D_2 sont petits devant les autres dimensions, on peut admettre que les points tels que 1'1", 3'3" et 4'4" sont rejetés à l'infini. Si la perméabilité μ du fer est très grande devant la perméabilité μ_0 du vide $(\mu/\mu_0 \sim \infty)$, les lignes brisées (1"23'), (4"51') et leurs symétriques par rapport à Oz sont les traces d'équipotentielles magnétiques.

On passe d'un champ uniforme, limité par les équipotentielles $u=\pm \pi/2$, dans le plan w=u+iv, au cas de deux demi-plans opposés par la tranche (plan $\zeta=\xi+i\eta$) et enfin à la lentille étudiée (plan Z=z+ix), dans laquelle le nombre d'ampères-tours est $NI=\pi$, en appliquant successivement la transformation $\zeta=\sin w$ et la transformation de Schwartz :

(1)
$$Z = A \int \frac{\sqrt{(\zeta + c_1)(\zeta - c_2)}}{\zeta^2 - 1} d\zeta + Cte,$$

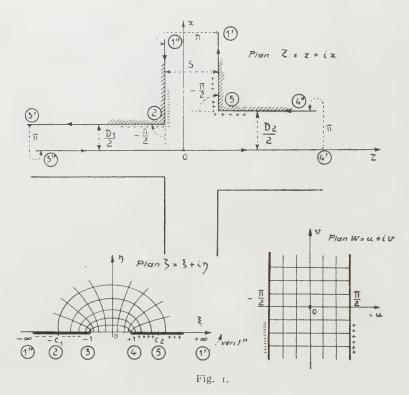
$$A = \frac{iS}{\pi}, \qquad \sqrt{(c_1 - 1)(c_2 + 1)} = \frac{D_1}{S}, \qquad \sqrt{(c_1 + 1)(c_2 - 1)} = \frac{D_2}{S}.$$

Le conjugué du champ magnétique complexe

$$\partial \mathcal{C} = \mathbf{H}_z - i\mathbf{H}_x = -\frac{d\mathbf{w}}{d\zeta} \frac{d\zeta}{dZ}$$

a pour valeur sur l'axe $Oz (-1 < \xi < 1)$:

(2)
$$H_{z} = \frac{NI}{S} \sqrt{\frac{1 - \xi^{2}}{(c_{1} + \xi)(c_{2} - \xi)}}.$$



Loin de Oz dans l'entrefer $(\xi \to \pm \infty)$, $H_z \to H_{pp} = NI/S$. La valeur maximum de H_z a lieu pour $\xi = \xi_m = (D_1 - D_2)/(D_1 + D_2)$:

$$(H_{z})_{\text{max}} \!=\! \frac{NI}{L}, \qquad \text{avec} \quad L \!=\! \sqrt{S^2 \!+\! \left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2} \quad \text{(1)}. \label{eq:eq:spectrum}$$

Lorsque $D_1 = D_2 = D$, le rapport de l'induction maximum $(B_z)_{max} = B_0$ à l'induction entre les pièces polaires $B_{pp} = \mu_0 \, NI/S$ est

(3)
$$\frac{B_0}{B_{pp}} = \frac{S}{\sqrt{S^2 + D^2}}.$$

2. Répartition de l'induction dans le plan yOz. — On intègre (1) en posant $t = \sqrt{(\zeta + c_1)/(\zeta - c_2)}$. Nous n'avons étudié expérimentalement que les lentilles symétriques (D₁ = D₂ = D, $c_1 = c_2 = c$) : la partie

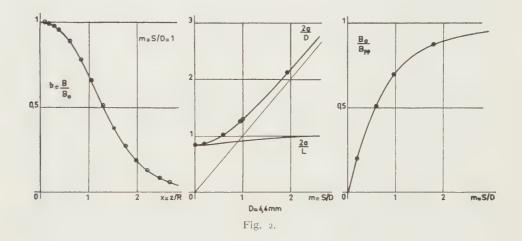
réelle z de Z, et le rapport de l'induction B sur Oz à l'induction maximum B_o , sont dans ce cas

(4a)
$$x = \frac{z}{R} = m - \frac{4m}{\pi} \operatorname{Arc} \cos \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{c}\right)} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Log} \left[\frac{1 + m\sqrt{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 - 1}}{1 - m\sqrt{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 - 1}} \right],$$

$$R = \sqrt{\frac{c}{\xi}^2 - c^2}$$

$$b = \frac{B}{B_0} = \sqrt{\frac{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 - c^2}{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 + 1}},$$

avec R = D/2, m = S/D, $c = \sqrt{1 + m^2}/m$. Ces formules (4) permettent de tracer point par point les courbes représentatives de la répartition b(x)



correspondant à chaque valeur du rapport $m=\mathrm{S/D}.$ Pour $m=\mathrm{S/D}=\mathrm{o},$ le calcul explicite est possible

$$b(x) = \frac{1}{\operatorname{ch} \frac{\pi}{2} x}.$$

C'est le modèle mathématique proposé par Grivet (2) et Lenz (3). La « demi-largeur » a, c'est-à-dire la valeur de z pour laquelle b=1/2, s'obtient aisément à partir des formules (4)

(6)
$$\frac{a}{R} = \frac{2a}{D} = \frac{2}{\pi} \left(m \operatorname{Arctg} \frac{m\sqrt{3}}{2} + \operatorname{argch} 2 \right).$$

Tant que S est petit devant D on a, au deuxième ordre près en m = S/D, $a/R \cong (2/\pi)$ arg ch 2 : c'est la valeur correspondant à la formule (5), laquelle reste donc approximativement valable pour les entrefers très petits.

3. Vérification expérimentale. — Nous l'avons faite sur une série de

lentilles non saturées, en mesurant l'induction au moyen d'une méthode décrite ailleurs (*). L'ensemble des résultats est rassemblé sur la figure 2. Les valeurs calculées au moyen des formules (3), (4) et (6) sont représentées par les courbes en traits pleins. Les petits cercles représentent les valeurs déduites de la mesure. Comme on le voit, l'accord est très bon. La relation $B_{pp} = \mu_0$ NI/S ne serait exacte que si le circuit magnétique était « parfait » : même pour des champs H = NI/S inférieurs à la valeur H_s à partir de laquelle la saturation du fer apparaît et μ diminue (5), l'induction entre les pièces polaires peut n'être que 0,90 ou 0,95 μ_0 NI/S, à cause de joints magnétiques jouant le rôle d'entrefers parasites (6).

L'étude ci-dessus montre que l'hypothèse $\mu \to \infty$ est légitime pour calculer les valeurs relatives de l'induction en fonction des dimensions des pièces polaires.

Remarquons pour terminer que le rapport 2a/L, égal à $(2/\pi)$ arg ch 2 = 0.838 pour m = S/D = 0, tend vers $(2/\pi)$ Arc tg $(\infty) = 1$ lorsque $m \to \infty$: il varie davantage que pour les lentilles de révolution (7).

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) Un paramètre analogue permet de calculer l'induction maximum sur l'axe des lentilles de révolution : $(H_z)_{max} = NI/L$ avec $L = \sqrt{S^2 + o.45 \, [(D_1 + D_2)/2]^2}$. P. Durandeau, B. Fagot et M. Laudet, Comptes rendus, 236, 1958, p. 2316.

(2) P. Grivet, Comptes rendus, 233, 1951, p. 921.

(3) F. LENZ, Ann. der Phys., 9, 1951, p. 245.

(*) P. Gautier, J. Phys. Rad., 15, 1954, p. 684; Comptes rendus, 240, 1955, p. 2294; 241, 1955, p. 930; 242, 1956, p. 1707.

(5) Pour le fer doux, $H_s \sim 1000 \text{ At/mm}$.

(6) E. Durand, Les techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire (Colloque du C. N. R. S.), p. 235 et suiv.

(7) P. DURANDEAU et CH. FERT, Revue d'Optique, 36, 1957, p. 205.

(Laboratoire d'Optique Électronique, du C. N. R. S., Toulouse.)

SPECTROSCOPIE. — Spectre d'absorption de l'anhydride sulfureux en ondes millimétriques. Note (*) de M. Raymond Wertheimer, transmise par M. Gaston Dupouy.

La présente Note fait suite à un travail antérieur (¹) où l'identification de trois des neuf raies publiées était présentée comme douteuse. Nous confirmons ici une de ces trois identifications et donnons en outre les fréquences de neuf raies nouvelles.

Les mesures ont été effectuées avec le matériel décrit précédemment (1). La source de haute fréquence est constituée par un multiplicateur de fréquence alimenté par un klystron fonctionnant dans la bande des ondes centimétriques.

L'identification des raies est faite par comparaison entre leur fréquence

mesurée et leur fréquence calculée. Comme il s'agit d'une molécule ayant un ellipsoïde d'inertie quelconque, nous avons déterminé les niveaux d'énergie en calculant les valeurs propres des matrices de l'hamiltonien de rotation. Ce calcul a été effectué par la méthode d'approximation donnée par King, Hainer et Cross (2). Dans cette méthode, la valeur propre inconnue est exprimée sous forme d'une fraction continue qui dépend de l'inconnue; il suffit donc d'opérer par approximations successives. Nous avons effectué le calcul en supposant que la molécule était rigide et caractérisée par les paramètres fournis par Kivelson (3). Les calculs ont été réduits en utilisant comme valeur de départ de l'inconnue celle qu'on peut obtenir par interpolation linéaire, soit dans la table qui se trouve dans C. H. Townes et Schawlow (4), soit dans celle de Erlandson (5). Cette méthode entraîne d'assez longs calculs, mais elle est plus sûre que celle utilisée précédemment. Elle nous a permis de déceler une erreur sur le rang de l'harmonique correspondant à la raie que nous avions identifiée comme 101,9 > 102,8. Cette raie que nous n'avons pu identifier a, en réalité, une fréquence de 5×21568,75 MHz alors que nous lui avions attribué la fréquence de $6 \times 21568,75$ MHz, soit 129 412,49 MHz qui est voisine de $10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$ dont la fréquence est de 129 514,86 MHz.

L'ensemble de nos mesures sur l'anhydride sulfureux nous conduit au tableau suivant :

Branche Q:

Transitions.	Fréquences (GHz).	Transitions.	Fréquences (GHz).
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,15} \dots$	68,972 (10)	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12} \dots$	132,745 (27)
$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7} \dots$	83,687 (88)	$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6} \dots \dots$	134,004 (88)
$10_{0,10} \rightarrow 10_{1,9} \dots$	104,029 (43)	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4} \cdots$	140,306 (13)
$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10} \dots$	128,605 (18)	$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,44} \dots$	143,057 (09)
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8} \dots$	129,514 (86)	$4_{1,3} \rightarrow 4_{2,2} \dots \dots$	146,605 (56)
$12_{0.17} > 12_{1.31} \dots$	131,014 (86)		

Branche R:

Transitions.	Fréquences (GHz).	Transitions.	Fréquences (GHz).
$5_{1,5} \rightarrow 6_{0,6} \dots \dots$	72,758 (28)	$11_{2,10} \rightarrow 12_{1,11} \dots$. 129,105 (72)
$2_{0,2} \rightarrow 3_{1,3} \dots \dots$	104,033 (53)	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5} \dots \dots$. 135,695 (91)
$7_{1,7} \rightarrow 8_{0,8} \dots \dots$. 116,980 (60)		

Raies non identifiées : 107,843 (75) et 135,531 (91) GHz.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) Comptes rendus, 245, 1957, p. 1793.
- (2) J. Chem. Phys., 2, 1943, p. 27-42.
- (3) J. Chem. Phys., 22, 1954, p. 904-908.
- (1) Microwave Spectroscopy, Mc Graw-Hill, 1955, Appendix IV.
- (*) Arkiv Fysik, 10, 1955, p. 65-88.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Spectres de réflexion infrarouges et calcul de l'indice de réfraction de composés organiques. Note (*) de M^{me} Mireille Caméo-Bosco, présentée par M. Gustave Ribaud.

Indication d'une méthode nouvelle pour le calcul de l'indice de réfraction à partir du spectre de réflexion. Application, entre 6 et 15 μ , à quelques composés solides ou liquides de la série aromatique.

Alors que les spectres d'absorption infrarouges ont fait l'objet de très nombreuses déterminations, les spectres par réflexion restent, pour les corps organiques au moins, très peu nombreux dans la littérature, en raison de difficultés expérimentales. Nous avons mis au point une méthode qui permet d'obtenir facilement les spectres de réflexion infrarouges; nous les avons ensuite utilisés pour la détermination des indices de réfraction de liquides et de solides.

Principe de la méthode. — Nous avons employé un spectrographe Perkin-Elmer 112 C, à quadruple passage, à prisme de NaCl, auquel s'adapte un système permettant de faire réfléchir sur l'échantillon, les radiations venant de la source, et de les renvoyer ensuite dans l'intérieur du monochromateur (¹).

Les substances liquides se placent dans une cuve, formée d'un petit cylindre de verre, de 20 mm environ de diamètre, et de 30 mm environ de hauteur, dont la base se trouve constituée d'une lamelle transparente dans la région à étudier, et dont l'indice est connu. Les radiations arrivent par le fond du vase sur le liquide. On évite ainsi des erreurs produites par la vapeur surmontant le liquide.

Dans le cas d'un solide, on utilise une couche solidifiée, obtenue par fusion sur une lamelle; les radiations, ayant traversé celle-ci, sont réfléchies par la surface lamelle/solide, qui a la même planéité que la lamelle.

Tout en servant de support à la substance étudiée, la lamelle, qui peut être en chlorure de sodium, fluorure de calcium, bromure de potassium, etc., sert de référence pour le pouvoir réflecteur.

Dans ce dispositif, le pouvoir réflecteur mesuré est la somme d'une réflexion r_1 (air/lamelle) et d'un nombre infini de réflexions r_2 (lamelle/substance) d'une part : soit R'; et la somme d'une réflexion r_4 (air-lamelle) et d'un nombre infini de réflexions r_4 (lamelle/air) pour la lamelle seule : soit R.

Un calcul, valable tant que n_1 , indice de la lamelle, et n_2 , indice de la substance, sont réels, et que la lamelle est épaisse (5 mm environ),

nous donne les formules (I) :

(I)
$$\begin{cases} R = \frac{2r_1}{1+r_1} = \frac{(n_1-1)^2}{n_1^2+1}, \\ R' = \frac{r_1+r_2-2r_1r_2}{1-r_1r_2} = \frac{n_2^2+n_2(n_1^2-4n_1+1)+n_1^2}{n_2^2+n_2(n_1^2+1)+n_1^2}, \end{cases}$$

avec

$$r_1 = \frac{(n_1 - 1)^2}{(n_1 + 1)^2}$$
 et $r_2 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$.

En pratique, nous enregistrons tout d'abord le spectre de réflexion de la lamelle seule, puis le spectre de la substance à travers la même lamelle.

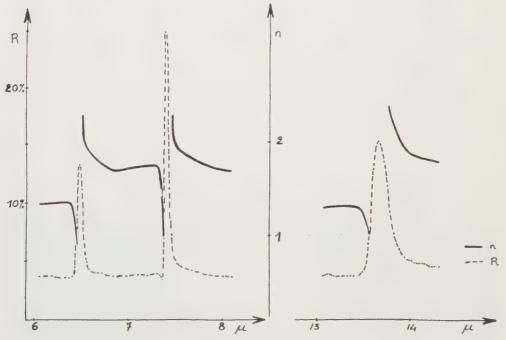


Fig. 1. — Bromonitro-1.3 benzène. Pouvoir réflecteur. Indice de réfraction.

Nous parlons d'un pouvoir réflecteur r_2 , car pratiquement nous pouvons supposer qu'il ne pénètre à l'intérieur du spectrographe aucune radiation réfléchie, par la surface supérieure : substance/air. Le rapport A des élongations mesurées, à chaque longueur d'onde, en la présence ou en l'absence de substance, correspond au rapport R'/R. Les formules (I) permettent d'écrire une équation du deuxième degré en n_2 :

(II)
$$n_2^2 + n_2 \left\{ n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2 + 1)}{n_1^2 + 1 - A(n_1 - 1)^2} \right\} + n_1^2 = 0.$$

Pour une substance absorbante, où k est l'indice d'absorption, cette

équation devient

(III)
$$n_{2}^{2} + k^{2} + n_{2} \left\{ n_{1}^{2} + 1 - \frac{4n_{1}(n_{1}^{2} + 1)}{n_{1}^{2} + 1 - A(n_{1} - 1)^{2}} \right\} + n_{1}^{2} = 0.$$

Nos calculs nous donnent l'indice à 0,005 près, ce qui permet de négliger k, tant qu'il possède une valeur intérieure à 0,1, et d'utiliser la formule (II) assez loin à l'intérieur des bandes de réflexion intenses et dans la totalité des bandes faibles.

RÉSULTATS. — 1º Nous avons étudié les spectres de réflexion des dérivés solides disubstitués du benzène : paradibromés, paradichlorés, et ortho, méta, para, chloronitrés, bromonitrés et iodonitrés. Il existe des bandes caractéristiques, bien définies et parfois assez intenses. Par exemple, nous citerons, le chloronitro-1.3 benzène (16 % à 733 cm ¹; 17 % à 1350 cm ¹), le bromonitro-1.3 benzène (16 % à 731,5 cm ²; 25 % à 1352 cm ²; 14 % à 1543 cm ²), le dichloro-1.4 benzène (40 % à 818 cm ²), le dibromo-1.4 benzène (30 % à 810 cm ²).

2º Calculs d'indices de réfraction. — Nous donnons, dans la figure 1, les courbes du pouvoir réflecteur et de l'indice de réfraction du bromonitro-1.3 benzène, dans deux zones de dispersion anomale.

Nos résultats se vérifient en remplaçant les lamelles de NaCl, utilisées pour presque toutes nos mesures, par du bromure de potassium. La formule (II) nous donne, aux erreurs d'expérience près, les mêmes résultats dans les deux cas.

De plus, nous avons formé des filtres de Christiansen (air/solide) pour tous les corps étudiés. Aux endroits où nos calculs prévoient un indice égal à 1, nous obtenons le maximum de transmission attendu.

Nous avons, aussi, calculé l'indice de réfraction du chloroforme, dans la grande région de dispersion anomale, entre 9 et 14 \mu, et vérifié avec des mesures antérieures l'exactitude de nos résultats.

Conclusions. — Nos mesures donnent facilement, avec une certaine précision, la valeur de l'indice de réfraction, dans des régions de dispersion anomale, de substances pour lesquelles il aurait été difficile à déterminer par une autre méthode. La nôtre, d'ailleurs, bien qu'elle ne nous ait servi qu'entre le visible et 15 μ environ, peut se transposer immédiatement à de plus grandes longueurs d'onde.

La même technique permet, de plus, de mesurer l'indice d'absorption k d'une substance. Il suffit d'appliquer la formule (III) à deux mesures, faites successivement avec deux lamelles en substances différentes. Si leur indice de réfraction ne se présente pas comme trop voisin, la formule (III) correspond à un système de deux équations à deux inconnues, n et k, dans lequel tous les autres éléments sont connus.

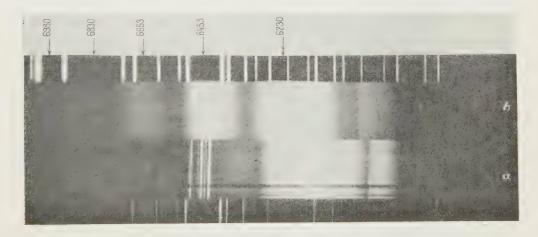
(*) Séance du 9 mars 1959.

⁽¹⁾ G. Dewulf et F. Gans, Comptes rendus, 243, 1956, p. 1857.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — Spectres d'émission des oxydes de calcium. Note (*) de MM. Boris Rosen et Schame Weniger, transmise par M. Pol Swings.

Lorsqu'on introduit un sel de calcium dans un arc ou dans une flamme, on observe, à côté de divers systèmes de bandes appartenant avec certitude à CaO des émissions non encore interprétées définitivement (¹), (²). Le but du présent travail a été de rechercher les meilleures conditions expérimentales pour obtenir les émissions dans le rouge afin de pouvoir tirer quelques conclusions sur la nature de la molécule émettrice. Le spectre a été obtenu dans une décharge par arc (220 V, 5 à 10 A) éclatant entre électrodes de graphite, la cathode étant remplie de l'oxyde de calcium; cet arc fonctionnait soit à la pression normale dans l'air, soit à la pression réduite dans l'oxygène, dans la vapeur d'eau et dans la vapeur d'eau lourde. Nous avons également utilisé la flamme oxhydrique et la flamme du bec Bunsen dans lesquelles le sel a été insufflé par des moyens appropriés.

Le spectre a été photographié à l'aide d'un spectrographe lumineux (60 Å/mm vers 6 000 Å) et d'un spectrographe en autocollimation à cinq prismes, donnant une dispersion de 5 Å/mm vers 6 000 Å.



La figure reproduit l'émission obtenue avec le spectrographe à faible dispersion. Le spectre a de la figure représente l'émission obtenue dans l'arc éclatant dans l'air sous pression normale.

Les deux spectres sont encadrés par des raies du néon. La bande, de loin, la plus intense dans ce domaine spectral est située vers 6 230 Å; elle est large, quasi continue et légèrement asymétrique. Son maximum, situé plus près de son bord rouge, est indiqué par une double flèche sur la figure.

La bande 6 230 Å est entourée de deux bandes sensiblement moins intenses, déjà observées précédemment. Celle qui se trouve du côté violet se décompose en plusieurs têtes caractéristiques formant une séquence. La bande située du côté rouge est similaire à la bande 6 230 Å. En augmentant sensiblement le temps de pose, nous avons pu mettre en évidence encore trois bandes supplémentaires ayant la même apparence générale que la bande 6 230 Å et situées du côté de grandes longueurs d'onde. Toutes ces bandes marquées par des flèches sur la figure appartiennent certainement à un système unique. Les maxima d'intensité des bandes sont portés dans le tableau ci-dessous.

λ_{max} ,	∨ _{max} •	$\Delta \forall$.
6 230	16 047	555
6 453	15 492	465
6 653	15 027	390
6 830	14 637	314
6 980	14 323	014

La précision des mesures est faible en raison du caractère diffus des bandes. Il est cependant évident que la convergence vers le rouge est rapide. Ce comportement, ainsi que le caractère général des bandes (fort gradient d'intensité vers le rouge, aspect diffus et asymétrique) suggèrent qu'il s'agit d'un système de fluctuations, c'est-à-dire d'une transition entre un état stable et un état sans minimum ou avec un minimum très peu prononcé. Dans ce système, la bande 6 230 Å correspond à la transition vers $\rho'' = 0$ de l'état inférieur stable. Dans le cadre de cette interprétation on peut évaluer la fréquence de vibration de l'état inférieur des fluctuations à 640 cm⁻¹ environ. Il est intéressant de souligner que l'on retrouve cette même fréquence dans l'état inférieur de plusieurs systèmes de bandes connues de la molécule CaO (3). Cette constatation, ainsi que l'ensemble des données concernant l'émission dans le rouge nous amènent à supposer que le système des fluctuations est également dû à la molécule CaO.

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de reconsidérer l'ensemble du problème des émissions des oxydes de calcium.

Une étude détaillée sera publiée prochainement.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) A. G. GAYDON, Proc. Roy. Soc. A, 231, 1955, p. 437.
- (2) L. HULDT et A. LAGERQVIST, Arkiv Fysik, 11, no 24, 1956, p. 347.
- (a) J. M. Lejeune et B. Rosen, Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, 1945, p. 322.

(Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège et Observatoire de Paris, Meudon.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — Sur l'emploi d'un diaphragme à l'intérieur du canal d'extraction d'une source d'ions à excitation haute fréquence. Note (*) de MM. Daniel Blanc et André Degeilh, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a placé un diaphragme de 1 mm de diamètre à l'intérieur du canal d'extraction d'une source H. F. produisant des ions positifs d'argon; la consommation de gaz est 4,2 fois plus faible qu'en l'absence de diaphragme. Le fonctionnement est optimum lorsque ce diaphragme est situé dans le plan médian du canal d'extraction.

Source utilisée (fig. 1). — La source est du type Thonemann (¹). L'énergie d'excitation, produite par un oscillateur (200 Mc, 40 W), est transmise à la décharge par la bobine B (trois spires de cuivre) qui entoure la chambre d'ionisation. Une tension continue (0 à 10 000 V) est appliquée entre l'électrode A et l'électrode d'extraction. L'électrode accélératrice E est portée à une tension négative pouvant aller jusqu'à — 20 000 V. On a placé le cylindre de Faraday F à un potentiel supérieur de 1000 V environ à celui de l'électrode E; on évite ainsi l'émission d'électrons secondaires.

La figure 2 donne le détail du système d'extraction : on a placé à l'intérieur du canal d'extraction (diamètre interne, 3 mm) un diaphragme de 1 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ce diaphragme peut occuper les positions (1) à (5) données sur la figure 3.

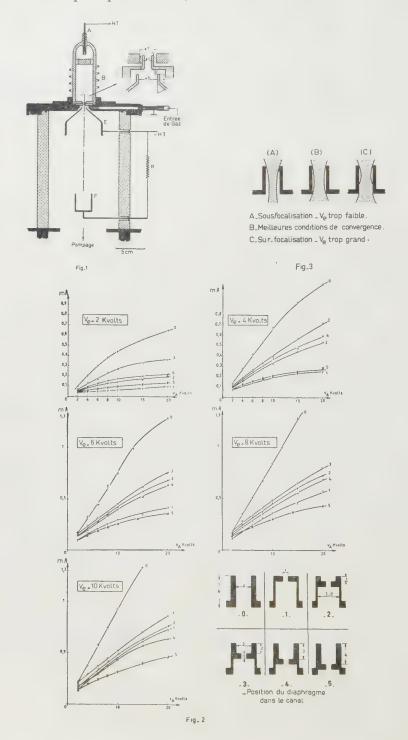
RÉSULTATS OBTENUS. — Les courbes de la figure 2 donnent le courant ionique recueilli dans le cylindre de Faraday F en fonction de la tension accélératrice V_a , pour une valeur donnée de la tension d'extraction. La pression dans la chambre d'ionisation est de 0,015 mm Hg.

1º Consommation de gaz. — Sans diaphragme, la source consomme, par heure, 24,6 cm³ de gaz sous la pression atmosphérique. Avec le diaphragme, la consommation n'est plus que de 5,8 cm³/h. Ce gain est très précieux si l'on veut adapter une telle source à la spectroscopie de masses.

2º Courant ionique recueilli. — Les courbes de la figure 2 montrent que le courant recueilli est plus important pour la position (3) du diaphragme; le bord inférieur du diaphragme est alors au milieu du canal d'extraction : il se produit un étranglement du faisceau d'ions dans le plan médian du canal. Les schémas de la figure 3 présentent les divers comportements possibles du faisceau d'ions à l'intérieur du canal, d'après Eubank (2).

Sur la figure 2, pour une tension d'extraction V_e de 2 000 V, les courbes correspondant aux positions (4) et (5) du diaphragme sont au-dessus des courbes correspondant aux positions (1) et (2); le diaphragme, situé en (4) ou (5), laisse passer une plus grande partie du faisceau que lorsqu'il est

situé symétriquement en (1) ou (2). On se trouve dans le cas (A) de la figure 3 : le faisceau est « sous-focalisé » et V_e est trop faible. Les conclusions sont identiques pour $V_e = 4$ 000 V.



Pour $V_e = 6$ 000 V, les courbes (1) et (2) se situent, par contre, au-dessus des courbes (4) et (5). On se trouve dans le cas (C) de la figure 3 : le faisceau est « sur-focalisé » et V_e est trop élevée. Il en est de même pour $V_e = 8$ 000 V et $V_e = 10$ 000 V.

Pour la source étudiée, V_e doit donc être comprise entre 4000 et 6000 V. Conclusion. — L'emploi d'un diaphragme diminue très fortement la consommation de gaz tout en maintenant un débit ionique égal à 60 % de celui recueilli en l'absence de diaphragme (fig. 2). Nous préciserons ultérieurement l'effet de l'émission d'électrons secondaires depuis le canal, avec et sans diaphragme, ainsi que l'influence sur le débit ionique de diaphragmes de diamètres différents.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) P. C. Thonemann, Nature, 158, 1946, p. 61.
- (2) H. P. Eubank, R. A. Peck et A. Truew, Rev. Sc. Instr., 25, 1954, p. 989.

(Service de Spectroscopie de masses, Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — Influence du solvant sur la réaction de décétolisation du diacétone-alcool. Note (*) de MM. Josef Barthel et Jacques Émile Dubois, présentée par M. Francis Perrin.

A partir des équations générales déjà déduites, on établit une équation cinétique relative à la réaction de décétolisation. Basée sur un modèle électrostatique du complexe de transition et sur la représentation du solvant par sa constante diélectrique seule, elle permet de rendre compte des effets expérimentaux du milieu pour une « série de solvants ».

Dans une Note antérieure (1) nous avons déduit par raisonnement théorique l'équation

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{\mathbf{I}}{kT} [E_0(P) - E(P)]$$

qui permet de prévoir la variation de la constante de vitesse d'une réaction

$$A + B \rightleftharpoons X \rightarrow produits$$

dans une « série de solvants », pourvu que le chemin réactionnel soit le même dans chacune des réactions étudiées.

Dans l'équation (1) k est la constante de vitesse dans un solvant de la série, E(P) l'énergie de la configuration du complexe de transition correspondant, c'est-à-dire l'énergie résultant de l'approche de B dans le domaine $P + \Delta P$ au voisinage de $A \cdot k_0$ et $E_0(P)$ sont les valeurs attribuées du solvant de référence.

Du point de vue pratique, on choisit les solvants étudiés parmi certains

mélanges binaires et on les caractérise dans le cadre de ces séries binaires par la fraction molaire ou le pourcentage en poids de l'un des constituants.

Modèle électrostatique de la réaction. — La décétolisation du diacétone alcool en solution basique aqueuse

$$(CH_3)_2 COH + CH_2 + CO + CH_3 + OH^- \rightarrow 2CH_3 + CO + CH_3 + OH^-$$

est une réaction de particules créatrices de champs forts. Dans les énergies E(P) et E₀(P), les contributions non électrostatiques sont supposées négligeables. Si par A on désigne la molécule de diacétone alcool, par B l'ion OH⁻ on trouve

(2)
$$E(P) = ez_B \Psi(P),$$

e est la charge élémentaire, z_B la valence de l'ion OH⁻ et $\Psi(P)$ le potentiel électrique créé par A, en présence du solvant et des ions du type B, au point P de l'attaque de B et de A.

La distribution de charge de la molécule A de diacétone alcool est représentée par le centre des charges positives et par le centre des charges négatives à l'intérieur d'une sphère dont le rayon a est considéré étant égal au rayon de la molécule de diacétone alcool supposée sphérique. Le complexe de transition de la réaction est représenté par le modèle suivant : L'ion OH⁻ se trouve au point $P = (r_0, S_0)$, et l'origine du système de coordonnées coı̈ncide avec le milieu du dipôle m formé par les deux centres des charges et orienté selon l'axe z.

Le paramètre D (constante diélectrique) est le seul retenu pour caractériser l'influence du milieu, dans la représentation électrostatique de la décétolisation dans la « série de solvants eau-dioxanne ». Dans ce but les mesures sont effectuées pour des valeurs faibles de la force ionique : $1 + \kappa a \gg \kappa^2 a^2$. Cela revient à négliger κ , le paramètre de Debye, dans les équations générales.

Avec les hypothèses sur le complexe et le milieu, on trouve alors que

(3)
$$\Psi(P) = \frac{n^2 + 2}{2D + n^4} \frac{\cos \mathfrak{S}_0}{r_0^2} m.$$

n étant l'indice de réfraction du diacétone alcool. Dans la forme (3) le potentiel $\Psi(P)$ tient compte du champ de réaction et de la polarisabilité de la molécule A dont m signifie le moment dans le vide.

En explicitant l'équation (1) à l'aide de l'expression (3), on a

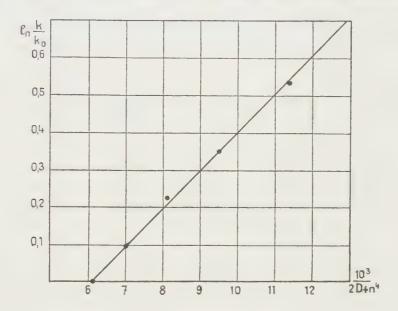
(4)
$$\ln k - \ln k_0 = -\frac{\cos \mathfrak{T}_0}{k \operatorname{T} r_0^2} (n^2 + 2) \operatorname{em} \left(\frac{1}{2 \operatorname{D}_0 + n^4} - \frac{1}{2 \operatorname{D} + n^4} \right).$$

Ainsi le traitement théorique du problème conduit à la représentation de $\ln k - \ln k_0$ par une expression linéaire par rapport à $1/(2D + n^4)$.

Remarque. — On peut obtenir une équation plus simple mais d'un caractère

approximatif en négligeant dans le développement de l'équation (4) le champ de réaction et la polarisabilité de A. Cela revient à y poser n=1.

Vérification expérimentale cinétique. — Nous avons déterminé au laboratoire les constantes de vitesse de la décomposition du diacétone alcool dans une série de mélanges dioxanne-eau à 25 °C avec une méthode dilatométrique.



Pour cette série l'eau est choisie comme état de référence. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

				Diacétone-		
Dioxanne		10 ³	KOH	alcool	k	
(% poids).	D_*	$2D + n^4$	(mol/l).	$(\bmod/l).$	$(\min^{-1} \min^{-1} l).$	$\ln k - \ln k_0$.
0	78,5	6,21		(0,150	0,224	Q.
то,35	69, 3	7,01	0,01	0,150	0,247	0,099
21,03	59,7	8,10	à	0,150	0,284	0,237
31,37	50,8	9,46	0,05	0,150	0,321	0,359
41,67	41,7	11,43		0,150	0,390	0,555

La représentation graphique $\ln k - \ln k_0 = f[1/(2D + n^4)]$ des valeurs expérimentales est une droite (voir graphique) dont la pente est calculable théoriquement [équation (4)].

En tout premier lieu, il faut remarquer que le caractère positif de la pente de la droite expérimentale est compatible avec l'hypothèse vraisemblable de l'attaque de l'ion OH⁻ par le côté positif du dipôle (cos $\mathfrak{I}_0 > 0$). Par ailleurs sa valeur expérimentale qui est de 108, peut être identifiée à son expression théorique tirée de l'équation (4).

$$\frac{1}{kT} \frac{\cos \mathfrak{Z}_0}{r_0^2} (n^2 + 2) e m = 108.$$

L'indice de réfraction du diacétone alcool est $n_0 = 1,4212$ à 298,2 °K. Son moment a été déterminé (²) $m = 3,2.10^{-18}$ u. e. s. C. G. S. Avec l'hypothèse que $\cos \mathfrak{D}_0 = 1$ on trouve $r_0 = 3,7$ Å. Cette valeur obtenue ainsi est d'un ordre de grandeur acceptable pour la distance des centres du diacétone alcool et de l'ion dans le complexe de transition. Cet accord obtenu avec les véritables grandeurs physiques des propriétés moléculaires et cinétiques confirme d'une part les hypothèses faites pour rendre compte des effets de solvant et d'autre part la validité de l'image électrostatique retenue pour le complexe de transition.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. E. Dubois et J. Barthel, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1531.

(2) J. Barthel. Thèse Doctor Rerum Naturalium, Saarbrücken, 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'adsorption d'acides aminés par la montmorillonite-H. Influence de la position relative des deux fonctions —NH₂ et —COOH. Note (*) de M^{me} Odette Sieskind et M. Raymond Wey, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains auteurs (¹), (³), (⁵) ont pu montrer que la montmorillonite-H pouvait adsorber en milieu acide des protéines : gélatine, hémoglobine, albumine. Mais il n'existe que peu de travaux sur l'adsorption des aminoacides (²), (⁵).

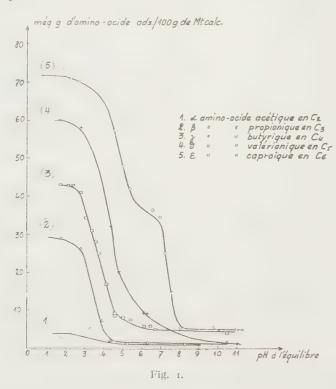
Nous nous sommes proposés d'étudier l'adsorption par la montmorillonite-H d'aminoacides aliphatiques simples, ne différant que par la longueur de leur chaîne carbonée et par la position relative des groupements —NH₂ et —COOH. Mais d'autres variables interviennent également lors de l'adsorption d'une substance basique : température, pH et concentration des solutions (4).

Dans une première série d'expériences nous avons maintenu constantes la température et la concentration des solutions en aminoacide. Nous avons étudié uniquement l'influence du pH sur l'adsorption de ces composés organiques. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

o,2 g de montmorillonite-H, préparée par électrodialyse, sont mis en suspension dans 20 cm³ d'une solution dont la concentration en amino-acide est fixe et égale à 0,025 n; la variation du pH est obtenu par addition d'HCl ou de NaOH. La suspension est agitée mécaniquement pendant 20 h. Par centrifugation on sépare l'argile de la solution, dont on mesure le pH. Les culots obtenus sont lavés à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séchés à l'étuve à 60°. La teneur en azote du complexe organo-argileux est déterminée sur l'argile même par un microdosage Kjeldahl (*).

Nous avons successivement étudié des aminoacides en C₂, C₃, C₄, C₅ et C₆ portant leurs groupements —NH₂ et —COOH aux extrémités de la chaîne carbonée.

Chacune des courbes de la figure 1 représente les variations de la quantité d'aminoacide fixé par 100 g de montmorillonite calcinée lorsqu'on fait varier le pH du milieu.

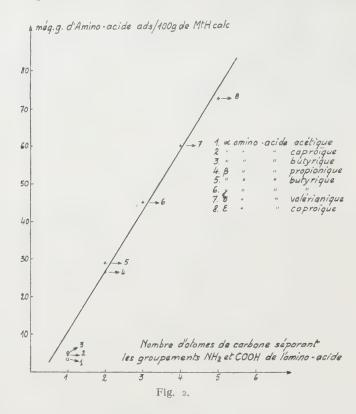


En milieu acide, au voisinage de pH 2, chaque aminoacide présente un maximum d'adsorption qui lui est propre et qui est d'autant plus élevé que la distance des groupements COOH et NH₂ est plus grande (tableau I).

Quand le pH augmente la quantité d'aminoacide adsorbé diminue rapidement.

	Tableau I.	Constante de dissociation	Méquiv.g d'aminoacide adsorbés
Aminoacide.	Formule.	$\begin{array}{c} \mathbf{basique} \\ \mathbf{K}_b. \end{array}$	pour 100 g Mt-calc.
α-aminoacide acétiqueglycocolle	11 ₂ N-CH ₂ -COOH	1,0.10 12	.,
alanine	$H_2N-(CH_2)_2-COOH$	3,9.10 11	30
γ-aminoacide butyrique	$H_2N-(CH_2)_3-COOH$	<i>i</i>) <i>n</i>	45
δ- » valérianique	Π_2 N $-(C\Pi_2)_4$ $-COOH$	1 .10:10	60
ε- » caproïque	$H_2N-(CII_2)_5-COOH$		73

A pH 10 l'adsorption est très faible dans les différents cas. La nature amphotère des aminoacides permet d'expliquer les varia-



tions de l'adsorption en fonction du pH: la montmorillonite n'adsorbe que des cations et les molécules d'aminoacides ne donnent des ions positifs que dans un milieu dont le pH est inférieur à celui du point isoélectrique.

			TABLEAU II.			
	A	minoacide.	Formule.	Constant de dissociati basique	on	Méquiv.g d'aminoacide adsorbés pour 100 g
et 0 m			rormate.	\mathbf{K}_{b} .		Mt-calc.
		ide acétique	H.N. CH. COOH		4.0	0
12.2	gryco	colle		1,9.10)-12	3
α−an	ninoac	ide butyrique	CH ₃ -CH ₂ -CH COOH NH ₂	3 >))	5
			$ m NH_2$			
			∠CO OH			
0%-))	caproïque	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —CH CO OH	4,9))	4
			11112			
B-	>)		$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$	3,9))	25
β-))	butyrique	CH ₃ —CH—CH ₂ —COOH	0))	27
						•
			NH.			

Or, la basicité de la molécule amphotère croît également avec la distance des deux groupements (tableau I). La montmorillonite adsorbe donc les aminoacides d'autant mieux que ceux-ci sont plus basiques.

Les quantités d'aminoacide fixé dans les conditions du tableau I sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone qui sépare les groupements NH₂ et COOH (fig. 2).

Nous avons étudié en outre l'adsorption d'aminoacides identiques en ce qui concerne la distance séparant les deux fonctions, mais qui diffèrent par leur poids moléculaire.

Dans le tableau II sont consignés les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus et à pH 2.

La taille de la molécule ne semble pas intervenir dans ce mécanisme d'adsorption contrairement à ce qui est connu pour l'adsorption des amines dans les mêmes conditions (4).

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) J. E. GIESEKING et C. F. ENSMINGER, Soil Science, U. S. A., 51, 1941, p. 125-132.
- (2) A. HAXAIRE, Thèse Doct. Pharmacie, Nancy, 1956.
- (*) S. Mattson, Soil Science, U.S.A., 23, 1932, p. 41-72.
- (i) O. Sieskind et R. Wey, Comptes rendus, 247, 1958, p. 74.
- (5) O. TALIBUDEEN, Trans. Faraday Soc., 1955, p. 583.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude comparée des variations de résistance et de bruit dans les couches minces d'or, d'argent et de cuivre. Note (*) de M. Clément Uny, transmise par M. Louis Néel.

Dans cette Note on décrit l'évolution de la résistance, les écarts à la loi d'Ohm et l'effet de scintillation observés, sous vide, sur des couches granulaires relativement stables d'or, d'argent et de cuivre.

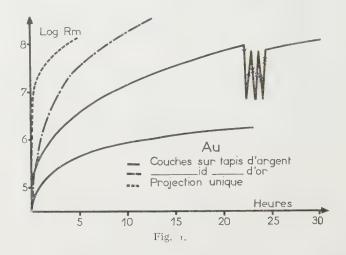
Ce travail est relatif à l'étude comparée des propriétés électriques de couches métalliques très minces, déposées par projection thermique sur support de silice, et maintenues, depuis leur formation jusqu'à la fin des mesures, sous un vide dynamique de 5.10-6 mm Hg. Les expériences ont porté sur trois métaux d'une même colonne du tableau de Mendeleiev : l'or, l'argent et le cuivre (par ordre de réactivité chimique croissante).

La préparation des lames et les mesures ont été conduites conformément aux méthodes déjà décrites à propos d'expériences antérieures (¹) effectuées uniquement sur l'argent et au cours desquelles avaient été mis en évidence les points suivants :

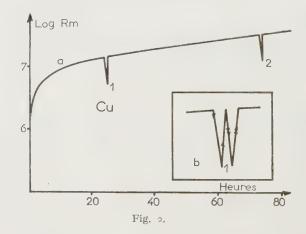
a. la résistance des couches normalement projetées « en une seule fois » croît très vite après leur formation. Par contre, si l'on projette d'abord une couche extrêmement fine d'argent (résistivité superficielle très grande :

 $R_s \gg 2.5 \cdot 10^{44} \Omega$) puis, sur ce tapis préliminaire, la couche proprement dite, le film résultant se stabilise assez rapidement et permet notamment des mesures systématiques d'écarts à la loi d'Ohm et d'effet de scintillation;

b. les variations de résistance résultent de la superposition de trois phénomènes distincts : augmentation de résistance par évolution natu-



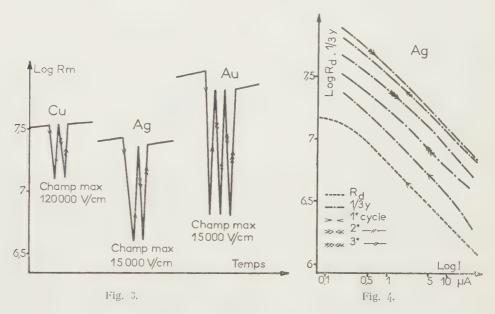
relle ou vieillissement, variations réversibles de la résistance en fonction de la tension appliquée (écarts à la loi d'Ohm), diminution irréversible, sous l'action du champ électrique, chaque fois que ce dernier se trouve à nouveau appliqué après une période de repos.



J'ai étendu les mesures précédentes aux cas de l'or et du cuivre. J'ai constaté que les couches d'or projetées en une seule fois ont, comme pour l'argent, une résistance qui croît très vite après la projection et présente une certaine instabilité. Les couches d'or obtenues par double projection d'or (tapis très fin suivi de la projection définitive) sont plus stables, mais leur résis-

tance croît encore rapidement. Par contre, les couches d'or projetées sur un très fin tapis d'argent se stabilisent plus vite et donnent (fig. 1) des caractéristiques analogues à celles correspondant aux couches d'argent sur tapis d'argent.

Enfin, les couches de cuivre, même projetées en une fois (fig. 2) se stabilisent rapidement; elles ont des écarts à la loi d'Ohm moins importants que ceux des couches d'or et d'argent (fig. 3) et ne semblent pas présenter de variations irréversibles de résistance sous l'action du champ appliqué. Lors des mesures des écarts à la loi d'Ohm, la résistivité superficielle des couches d'or, d'argent et de cuivre étudiées était comprise entre 2,5.10 et $2,5.10^{10} \Omega$.



On peut attribuer l'évolution de résistance après la projection à un regroupement d'atomes métalliques en cristallites plus ou moins importants. La mobilité des atomes sur le support peut dépendre, entre autres, de la température de fusion du métal (pratiquement la même pour les trois métaux étudiés ici) et de leur degré d'adhérence au support, cette adhérence étant elle-même évidemment liée à leur réactivité chimique. La projection d'une fine couche atomique préliminaire ne pourrait que favoriser cette adhérence; par ailleurs, elle permettrait de matérialiser en quelque sorte le tapis dont l'existence a été invoquée pour tenter d'expliquer la conductivité électrique des couches granulaires (²).

La réalisation de couches minces d'or et d'argent relativement stabilisées m'a également permis de reprendre une étude systématique des variations de l'effet de scintillation de ces couches. On voit que la densité spectrale \bar{e}_{ν}^2 des fluctuations constituant cet effet peut être représentée par une relation empirique de la forme (3) $\bar{e}_{\nu}^2 = K F(I) (I^2/\nu)$ où F(I) est une certaine fonction du courant continu I qui traverse la couche, K une constante et ν la fréquence. Des mesures effectuées à 1 000 c/s ont confirmé, aussi bien pour les couches d'or que pour celles d'argent, que les courbes représentant les variations (1/3) $\log F(I) = (1/3) Y$ et $\log R_d(I)$ (4) (où R_d est la résistance différentielle dV/dI) ont des pentes voisines dans un large domaine de $\log I$.

La figure 4 représente pour une couche d'argent une caractéristique réversible $\log R_d = f(\log I)$ et plusieurs courbes (1/3) $Y = f(\log I)$ réversibles, obtenues au cours d'une série de mesures.

Les couches minces de cuivre présentent un bruit très faible difficilement mesurable.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) C. Uny et N. Nifontoff, Comptes rendus, 246, 1958, p. 906.

(2) A. Blanc-Lapierre et N. Nifontoff, J. Phys. Rad., 17, 1956, p. 230.

(3) C. Uny et N. Nifontoff, Comptes rendus, 244, 1957, p. 729.

(1) N. NIFONTOFF, Comptes rendus, 235, 1952, p. 1117.

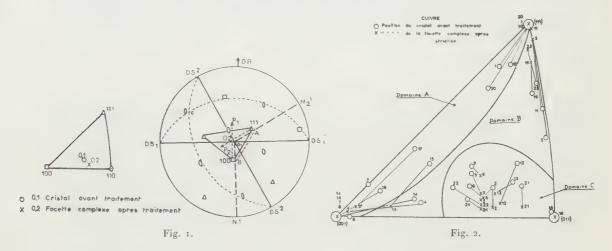
MÉTALLOGRAPHIE. — Influence de l'orientation cristalline sur l'édification du profil d'équilibre de surfaces de cuivre et d'argent par traitement oxydant aux températures élevées. Note (*) de MM. Jean Moreau et Jacques Bénard, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit dans diverses publications (¹) les conditions d'apparition et les particularités cristallographiques du profil d'équilibre microgéométrique que certains métaux et alliages adoptent lorsqu'ils sont soumis aux températures élevées à l'action d'une atmosphère oxydante de composition appropriée. Tout récemment, nous avons montré avec Grønlund (²) que dans le cas du cuivre, l'édification de ce profil pouvait résulter d'un processus de diffusion superficielle, indépendamment de toute évaporation du métal.

Dans la présente Note, nous nous proposons de décrire la relation existant entre l'orientation cristalline et les facettes développées au cours du traitement de deux métaux cubiques à faces centrées, le cuivre et l'argent. Il existe, en effet, une certaine divergence à cet égard entre les résultats de Gwathmey et Benton (3) qui identifient sur le cuivre les plans (111) et (011) et ceux de A. W. J. Moore (4) qui identifient sur l'argent les plans (111) et (001).

Nos essais ont été réalisés sur des plaquettes de cuivre et d'argent recristallisées par solidification lente selon la méthode de Bridgman. Suivant la

vitesse de solidification les échantillons sont monocristallins ou comportent un petit nombre de cristaux de dimensions moyennes. Les surfaces recuites dans l'hydrogène et polies électrolytiquement dans leur bain spécifique — phosphorique pour le cuivre et cyanure pour l'argent — sont traitées en atmosphère oxydante de façon à obtenir un profil aussi proche que possible de l'équilibre; dans le cas du cuivre il faut environ 5 h à 1050°C sous une pression partielle d'oxygène de 1,3.10-4 mm; dans le cas de l'argent, il suffit de maintenir celui-ci dans l'air à la pression atmosphérique $(p_{0i} = 0,2$ atm) à une température proche du point de fusion.



Dans ces conditions, il apparaît sur chaque cristal étudié trois systèmes de stries au maximum. La direction des arêtes, repérées sur les micrographies à fort agrandissement, est reportée sur la projection stéréographique du diagramme de Laue en retour. Un dispositif de réflexion lumineuse, combiné à une platine goniométrique, permet d'évaluer à \pm 2° près l'angle des facettes par rapport au plan d'origine. L'examen d'un grand nombre de cristaux montre que les directions des arêtes ne correspondent pas nécessairement à des axes d'indices simples; quant aux facettes, elles correspondent aux deux plans d'indices simples (001) et (111) — plans de densité maximum dans le système cubique à faces centrées — et à un plan d'indices complexes.

L'orientation de la facette complexe a été déterminée en utilisant une méthode stéréographique, apparentée à celle préconisée par Lacombe (5) pour l'étude des joints de macles ou des lignes de glissements (fig. 1). Sur la projection stéréographique du cristal O₁, on trace les directions des stries DS₁ et DS₂ par rapport à une direction de référence DR et leurs normales extérieures N₁ et N₂. La normale est le lieu des pôles de tous les plans susceptibles de couper la surface parallèlement aux arêtes des stries. L'orientation de la facette inconnue O₂ correspond donc à l'inter-

section des normales P₁ et P₂ aux directions des stries passant par les pôles (001) et (111). On vérifie alors qu'en amenant par rotation et inclinaison l'intersection O₂ au centre de la projection O₁, de façon que la facette devienne parallèle à la surface d'origine, les pôles (001) et (111) se placent bien sur les normales en A et B.

On a rassemblé à titre d'exemple (fig. 2) sur le triangle stéréographique conventionnel l'ensemble des résultats obtenus sur 24 cristaux d'une plaquette de cuivre. L'orientation des surfaces cristallines avant traitement est symbolisée par le signe O, celle des facettes complexes après traitement par X; le trait qui relie les deux positions indique le sens du déplacement. Ce triangle comporte trois domaines : dans le domaine A les dénivellations sont faibles et les terrasses relativement grandes et planes; dans le domaine B et dans le domaine C la réalisation du profil d'équilibre tend à s'opérer par formation de figures en relief (B) ou en creux (C) (Planche I).

Les expériences précédentes montrent que la forme du profil d'équilibre dépend de l'orientation de la surface d'origine. Le problème se pose de savoir ce que devient la facette complexe au cours de l'évolution de surfaces d'orientations variées vers ce profil d'équilibre.

1º Lorsque la surface cristalline fait avec le plan (001) un angle dièdre inférieur à 25º environ (fig. 2, cristaux 4, 14, 17) les plans (001) et (111) coupent cette surface suivant deux systèmes de stries sensiblement perpen-

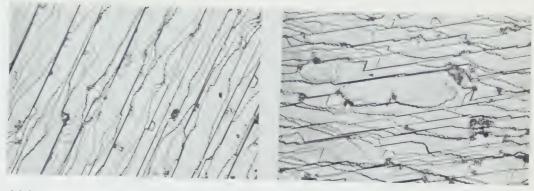
diculaires. La facette complexe tend à se confondre avec (001).

2º Pour une inclinaison sur le plan (111) inférieure à 25º environ (fig.2, cristaux 5, 11, 20), il apparaît trois systèmes de stries concrétisant les plans (111), (001) et (001). La facette complexe tend à se confondre avec (111).

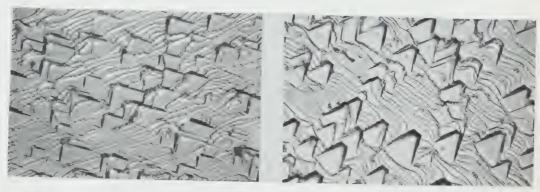
3º Pour les surfaces situées dans la région centrale du triangle (fig. 2, cristaux 2, 12, 22) la facette complexe qui apparaît transitoirement est délimitée par les trois systèmes de plans simples (001), (111) et (111); elle tend à disparaître au profit de ces derniers lorsque la surface se rapproche de l'équilibre.

L'édification progressive du profil strié sur l'argent a pu être suivie, d'autre part, grâce à des examens successifs de la surface de ce métal en voie d'évolution.

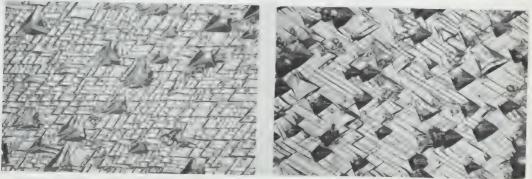
Dès les premières heures du traitement, il apparaît généralement une famille de stries parallèles, dont l'un des versants est constitué par le plan d'indices simples (100) ou (111) le plus voisin de la surface, et dont l'autre est un plan d'indices complexes. Au fur et à mesure que le traitement se poursuit, on voit s'amorcer sur ces stries des séries de décrochements périodiques qui conduisent aux trois familles de facettes précédemment observées sur le cuivre. La planche II montre quelques aspects de cette évolution sur une surface inclinée de 3° par rapport au plan (111), après 5,50,

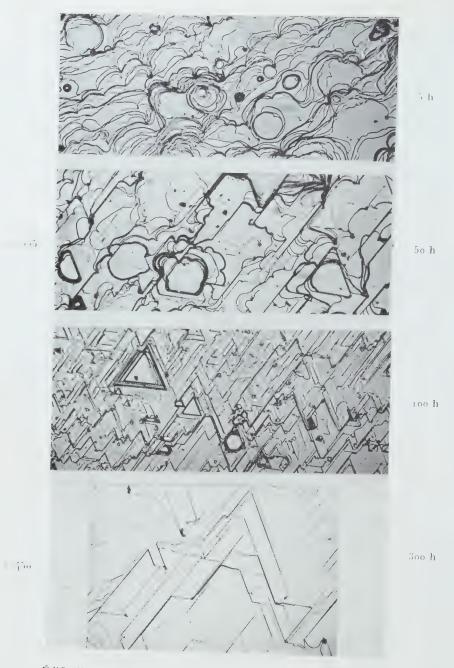


cristal 7 Domaine A cristal 1



cristal; Domaine B cristal 11





Édification du profil d'équilibre : influence de la durée de traitement (Argent dans l'air à 935°C, cristal à 2º de (1111)).

100 et 300 h de maintien dans l'air à 935°C. On remarquera la présence, au début de l'expérience, d'une famille de stries à grandes terrasses et à bords curvilignes.

L'évolution des surfaces de cuivre et d'argent s'opère donc de la même manière, et doit être considérée comme caractéristique de la structure cubique à faces centrées.

(*) Séance du 2 mars 1959.

- (1) J. Moreau et J. Bénard, Comptes rendus, 241, 1955, p. 1571; 242, 1956, p. 1724; 246, 1958, p. 2476.
 - (2) J. BÉNARD, J. MOREAU et F. GRONLUND, Comptes rendus, 246, 1958, p. 756.
 - (3) A. T. GWATHMEY et A. F. BENTON, J. Chem. Phys., 8, 1940, p. 431.

(1) A. W. J. Moore, Acta Met., 6, 1958, p. 293.

(5) P. LACOMBE, J. Inst. Met., 81, 1952-1953, p. 735; Discussion du Mémoire de G. E. C. Tucker et P. C. Murphy, *ibid.*, p. 235.

(I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye et E.N.S,C.P., Laboratoire de Chimie minérale B.

MÉTALLOGRAPHIE. — Contribution à l'étude du diagramme des alliages orcuivre autour de la composition AuCu₃. Note (*) de MM. Antoine Planelli et René Faivre, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs retrouvent dans les alliages or-cuivre de composition voisine de $AuCu_3$ des formes structurales α , I et II comparables à celles qui existent autour de AuCu; cependant les domaines d'équilibre de la forme $AuCu_3$ II et des mélanges (I + II) et (II + α) s'interpénètrent.

Nous avons poursuivi l'étude du diagramme or-cuivre précédemment entreprise (¹) en examinant, par les mêmes méthodes, les alliages de composition voisine de AuCu₃. La figure 1 rassemble les résultats de ces travaux et met en relief les analogies et les différences entre AuCu et AuCu₃.

Pour la composition AuCu₃, on passe de la forme α « désordonnée » à la forme I « ordonnée » bien connues (¹), (²), (³), (⁴), (⁵), (⁶) à la température de 388°C (point P); cette transformation est parfaitement réversible.

Dans le domaine des alliages plus riches en or que AuCu₃, on obtient les arcs PQ et PR qui limitent respectivement les domaines de phase unique de α et de I. Les clichés Debye-Scherrer des alliages dont l'état d'équilibre est représenté par un point situé dans la région PQR, possèdent, à côté des raies de la forme I, les raies « satellites » caractéristiques d'une forme II, orthorhombique allongée, qu'il faut rapprocher de AuCu (II) (¹), (²), (8). Nous estimons la proportion de forme II dans le mélange (I + II) en mesurant le rapport

$$\rho = \frac{(\Pi)}{(\Pi) + (\Pi)},$$

- (I), intensité de la raie de surstructure caractéristique de la forme I;
- (II), somme des intensités des raies accompagnant la raie de surstructure.

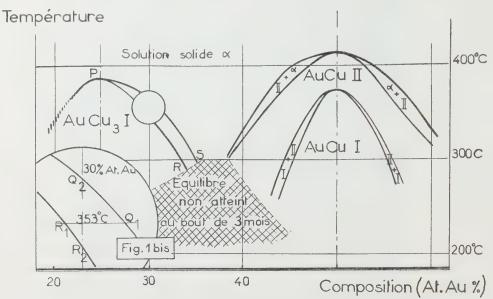


Fig. 1. — Diagramme des alliages or-cuivre autour de AuCu et AuCu₂.

- a, solution solide désordonnée cubique à faces centrées;
- I, forme ordonnée cubique à 4 atomes par maille;
- II, forme ordonnée orthorhombique à maille allongée.

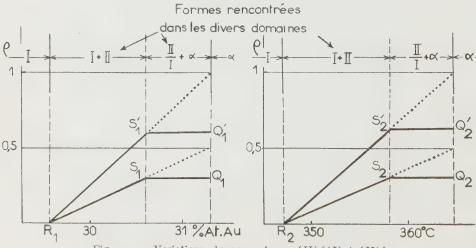


Fig. 2. — Variations du rapport $\rho=(\text{II})/[(\text{I})+(\text{II})]$ en fonction de la composition et de la température.

a. Isotherme 353° C (trajet R_1Q_1); b. Composition 3°° % at. Au (trajet R_2Q_2).

 $R_1 S_1 Q_1$ et $R_2 S_2 Q_2$: courbes relatives aux raies des groupes (110) et (112);

 $R_1 S_1' Q_1'$ et $R_2 S_2' Q_2'$: courbes relatives aux raies (120).

Les variations de ρ en fonction de la composition le long de l'isotherme $R_4\,Q_4$ (fig. 1 bis) selon la loi représentée sur la figure 2 a, et en

fonction de la température le long du segment R_2Q_2 (titre constant) suivant la loi représentée sur la figure 2 b, montrent que la forme I se transforme réversiblement en II suivant un mécanisme du premier ordre jusqu'aux points S_4 , S_1' , S_2 ou S_2' . Au-delà de ces points, ρ reste constant : les formes I et II disparaissent simultanément au profit de la forme α qui reste seule points Q_1 et Q_2 , fig. + bis: Q_4 , Q_1' , Q_2 et Q_2' , fig. 2).

Par analogie avec AuCu (fig. 1), on peut considérer la région RPQ comme résultant de la confusion des domaines I + II, II et $II + \alpha$.

Les alliages plus riches en cuivre que AuCu₃ présentent également un domaine de mélanges dans lequel apparaît la forme II. Le profil aplati des raies de « surstructure » interdit toute étude quantitative valable de cette région du diagramme.

Bien que certaines de nos expériences aient duré jusqu'à trois mois, nous ne sommes pas parvenus à atteindre l'équilibre dans la région couverte de hachures croisées.

Nous avons retrouvé, vers 200-250°C et dans tout le domaine de composition entourant AuCu₃, la forme orthorhombique à ordre très imparfait déjà signalée par Raether (⁹), Guinier et Griffoul (⁵) pour la composition AuCu₃. Ces auteurs l'ont observée un peu au-dessus de 388°C; Guinier et Griffoul l'ont obtenue, comme nous-mêmes, à basse température. Cette structure se distingue nettement de AuCu₃ II que nous avons trouvée dans le domaine PQR, par l'extrême largeur des raies (100) et (110) et l'absence complète de raies de surstructure d'indices supérieurs.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) A. Pianelli et R. Faivre, Comptes rendus, 245, 1957, p. 1537.
- (2) C. Sykes et H. Evans, J. Inst. Metals, 58, 1936, p. 255-280.
- (*) E. A. OWEN et G. MAC A. SIM, Phil. Mag., 38, mai 1947, p. 342-354.
- (i) I. G. Edmunds, R. M. Hinde, A. Lipson et A. J. C. Wilson, *Nature*, 160, no 4061, 1947, p. 304-305.
 - (5) A. GUINIER et R. GRIFFOUL, Rev. Mét., 45, no 10, 1948, p. 387-396.
 - (6) F. E. JAUMOT jr et C. H. SUTCLIFFE, Acta Met., 2, no 1, 1954, p. 63-74.
 - (7) C. H. JOHANSSON et J. O. LINDE, Ann. Phys., V, 25, no 1, 1936, p. 1-48.
 - (8) S. OGAWA et D. WATANABE, Acta Cryst., 7, no 4, 1954, p. 377-378.
 - (9) H. RAETHER, Z. angew. Physik, 4, no 2, 1952, p. 53-59.

(Laboratoire de l'État métallique, Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.) MÉTALLOGRAPHIE. — Étude par microscopie électronique de l'influence de la température de vieillissement sur la précipitation du carbone dans le fer pur. Note (*) de MM. Bernard Migaud, Christian Messager et Jean Talbot, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (¹), nous avions montré par mesure de la résistivité électrique aux très basses températures, que la précipitation du carbone s'effectuait en deux stades. L'étude des propriétés mécaniques et la microscopie électronique confirment ces résultats.

Les mesures de la résistivité électrique ρ d'éprouvettes de fer pur électrolytique contenant 0,075 % de carbone et trempées depuis 720° C avaient permis de mettre en évidence deux parties dans l'évolution de cette résistivité. La première (0,450 > ρ > 0,240) avait été attribuée à une précipitation fine qui agit fortement sur la résistivité électrique et les propriétés

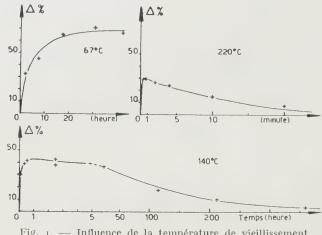


Fig. 1. — Influence de la température de vieillissement sur la variation des caractéristiques mécaniques.

mécaniques (²); la seconde (0,240 > ρ > 0,150) correspondrait à un phénomène de coalescence. Ces deux stades ne s'observent bien que pour des températures de vieillissement relativement élevées, 150° C par exemple; par contre, pour des températures inférieures à 100° C, le second n'apparaît pas.

L'étude des propriétés mécaniques donne des résultats analogues (fig. 1). A 67° C, la grandeur Δ précédemment définie (3) augmente continuement et se stabilise vers 70 % même si le vieillissement est prolongé pendant deux mois. Aux températures supérieures (140 et 220° C) Δ passe par un maximum. L'augmentation de Δ doit correspondre à la précipitation fine, sa diminution à la coalescence. L'examen des courbes montre que la

valeur maximum de Δ dépend de la température de vieillissement. Nous pensons que ce phénomène est dû à un début de coalescence au cours du premier stade, d'autant plus important que la température est plus élevée.

De plus, pour des conditions de trempe et d'écrouissage identiques, le tableau suivant montre que les temps nécessaires pour que Δ atteigne sa valeur maximum et que ρ soit égal à 0,240 sont comparables.

	140° C.	220° C.
Temps pour que Δ soit maximum	3o mn	30 à 45 s
Temps pour que $\Delta = 0,240$, après 4% d'écrouis-		
sage (fin du premier stade)	25 à 75 mn	36 à 90 s

En vue de compléter cette étude, nous avons examiné au microscope électronique des échantillons correspondant aux différentes étapes de vieillissement.



Fig. 2. — Vieilli un mois à 70° C (× 10 000).

Les échantillons trempés à l'eau depuis 720° C sont vieillis respectivement 1 mois à 70° C, 28 mn à 160° C et 48 h à 220° C. Après polissage électrolytique et attaque au nital 2 % (10 s) nous prenons une empreinte de la surface de l'échantillon que nous examinons en transmission au microscope électronique. Nous avons utilisé concurremment les techniques de répliques directes au carbone et de répliques doubles aluminium-carbone. Les répliques directes au carbone sont détachées dans une solution alcoolique de brome à 10 %. Les observations microscopiques ont été effectuées à des grossissements compris entre 5 000 et 50 000.

Aucun précipité n'a pu être décelé sur les échantillons vieillis à 70° C (fig. 2).

De petits précipités apparemment orientés suivant des directions privilégiées (en accord avec les observations de Pitsch) (*) sont visibles sur l'échantillon vieilli 28 mn à 160° C (fig. 3). Le temps de vieillissement de cet échantillon correspondant à la fin du premier stade, il faut admettre que les précipités ont commencé à coalescer. L'étude des propriétés mécaniques (fig. 1) nous avait déjà fait envisager ce début de coalescence au cours du premier stade.

L'examen de l'échantillon vieilli à 220° C montre des précipités nettement plus gros que précédemment (fig. 4).



Fig. 3. — Vieilli 28 mn à 160° C (× 10 000).



Fig. 4. — Vieilli 48 h à 220° C (× 10 000).

Signalons enfin qu'un échantillon ayant subi deux vieillissements successifs, 30 jours à 70°C et 48 h à 220°C, présente le même aspect micrographique que l'échantillon vieilli directement à 220°C.

En conclusion, la micrographie électronique confirme les résultats antérieurs et montre en particulier que l'état du précipité, au cours de vieillissements à des températures inférieures à 100° C, est d'une finesse telle qu'il ne peut pas être décelé à des grossissements de l'ordre de 50 000.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) B. MIGAUD, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1003.

(3) B. MIGAUD et J. TALBOT, Comptes rendus, 244, 1957, p. 1771.

(4) W. Pitsch, Acta Met., 5, 1957, p. 175.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

⁽²⁾ B. MIGAUD et M. WINTENBERGER, Comptes rendus, 246, 1958, p. 425; B. MIGAUD et J. Talbot, Comptes rendus, 245, 1957, p. 2282.

METALLOGRAPHIE. — Étude de l'enrichissement en impuretés des joints de grains de bicristaux d'aluminium préparés par solidification progressive. Note (*) de MM. CLAUDE GOUX et JEAN MONTUELLE, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des phénomènes de fusion aux joints des grains de l'aluminium et de l'enrichissement en impuretés dans ces zones a déjà fait l'objet de recherches au Laboratoire de Vitry (1), (2). Nous avons pu apporter, grâce à l'utilisation de bicristaux d'aluminiums de différentes puretés, de nouvelles précisions sur ce sujet.

Nous avons déjà décrit la technique de préparation d'échantillons bicristallins d'aluminium (³), (⁴). Ces bicristaux d'orientations déterminées à l'avance, sont obtenus par solidification progressive, sous vide, à partir de deux germes monocristallins soigneusement orientés; on prépare, dans ces conditions, des bicristaux dont le joint est parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon.

Dans certaines limites de pureté de l'aluminium, nous avons constaté l'apparition d'une ride en relief dont la position coïncide avec celle du joint et qui se forme au cours même de l'opération de solidification sous vide. La hauteur et la largeur de cette excroissance sont de quelques dizaines de microns. Le sommet de la ride est affecté d'un très petit sillon en creux que nous avons attribué à une attaque thermique du joint sous vide et à température élevée. La figure 1 schématise la coupe transversale de l'ensemble ride-sillon. L'importance de la ride a été caractérisée par la mesure a de la demi-largeur à la base, déterminée au microscope en éclairage rasant.

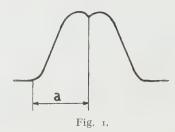
La ride apparaît nettement avec l'aluminium de titre 99,9 et 99,99 %, mais elle est plus étroite pour l'aluminium le plus pur : ainsi, pour un bicristal d'axe [100] et désorienté de 45°, a est de 75 \mu pour l'aluminium 99,9 et de 50 \mu pour l'aluminium 99,99 %. Par contre, la ride n'existe pas sur des bicristaux d'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue.

D'autre part, nous avons également étudié le rôle des facteurs cristallographiques sur ce phénomène. Le tableau suivant montre l'influence de la désorientation sur la grandeur a pour des bicristaux d'aluminium 99,9 %, d'axe commun [100] et dont le plan de joint est plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux.

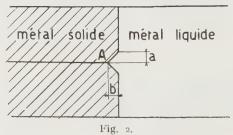
Angle		Angle de désorientation	
de désorientation			
entre les deux cristaux	α	entre les deux cristaux	α
constituant le bicristal.	(μ) .	constituant le bicristal.	(h)
450	75	100	40
30	75	5	25
20	75	3	20

Nous avons, en outre, observé que la ride n'existait pas, quelle que soit la pureté de l'aluminium, pour des bicristaux dont le joint coïncide avec un plan de macle.

L'absence de ride dans le cas de l'aluminium de zone fondue prouve que le mécanisme de formation de cette excroissance résulte de la présence d'impuretés. Au cours de la cristallisation, les impuretés se concentrent



dans le joint et dans son voisinage; cette accumulation provoque un abaissement de la température de solidification dans cette région. Le front de solidification présente donc la forme schématiquement représentée sur la figure 2 (5). Bien que le retrait accompagnant la solidification affecte principalement la direction longitudinale, il se produit cependant un léger abaissement du métal solide au-dessous du niveau du métal liquide; il résulte de cette différence de niveaux qu'à l'aplomb de l'indentation A de la figure 2, le niveau du liquide dépasse celui du métal solidifié au voisinage du joint.



En admettant que la profondeur b de l'indentation est voisine de la demi-largeur a et en évaluant le gradient thermique dans le métal solidifié au voisinage du front de solidification nous avons calculé, d'une façon approchée, l'abaissement de la température de solidification provoquée par les impuretés concentrées dans le joint (6). Pour un bicristal d'aluminium 99,9 % d'axe [100] et de 45° de désorientation, on trouve un abaissement voisin de 0,007° C. Pour le calcul de l'enrichissement du joint en impuretés correspondant à cet abaissement de température, nous avons admis que les impuretés de cette sorte d'aluminium étaient uniquement constituées par les impuretés conventionnelles (Fe, Cu, Si) et qu'elles provoqueraient globalement un abaissement de température de solidification de 7° C pour une concentration de 1 % (7). Dans ces conditions, l'enrichissement du joint en impuretés serait de 10 parties par million pour le bicristal considéré.

En conclusion, nous avons montré que l'abaissement de la température de solidification des joints de grains semble dû essentiellement à la présence d'impuretés. Pour l'aluminium de zone fondue, qui apparaît ainsi, une fois de plus, comme un métal de très haute pureté, la température de solidification des joints coïncide avec celle du métal massif. D'autre part, la comparaison du comportement d'aluminiums de puretés différentes permet de penser que les impuretés sont relativement plus actives lorsque leur concentration dans le métal de base est faible. Enfin, il résulte des expériences effectuées sur des bicristaux avec joint de macle que l'enrichissement du joint est nul pour ce joint d'énergie nulle; de plus, dans les bicristaux d'axe [100], l'intensité de l'enrichissement, de même que l'énergie du joint, croît très vite lorsque la désorientation varie de 0 à 200 environ, puis reste pratiquement constante.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) G. CHAUDRON, P. LACOMBE et N. YANNAQUIS, Comptes rendus, 226, 1948, p. 1372.
- (2) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, Rev. Met., 50, 1953, p. 768.
- (*) C. Goux et J. Montuelle, Comptes rendus, 246, 1958, p. 1691.
- (1) C. Goux et J. Montuelle, Rev. Met., 56, 1959 (sous presse).
- () W. A. TILLER et W. C. WINEGARD, Acta Met., 3, 1955, p. 209.
- (°) Le gradient thermique dans le métal solide au niveau du front de solidification a été calculé en considérant uniquement l'écoulement de la chaleur latente de solidification; la valeur obtenue, approchée par défaut, est voisine de 1° C/cm.
- (⁷) La valeur de 7° C a été estimée d'après des courbes de solidification intermédiaires entre liquidus et solidus; celles-ci correspondent à une solidification suffisamment avancée pour que la forme extérieure du métal soit fixée.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, Laboratoire de Vitry, du C. N. R. S.)

CHIMIE MINÉRALE. — Action de composés organiques sur des solutions d'orthophosphates monométalliques. Note (*) de M. André Boullé et de M^{He} Armelle de Sallier Dupin, transmise par M. Paul Lebeau.

L'addition de composés organiques oxygénés (éthanol, acétone, dioxanne, tétrahydrofuranne, etc.) ou non (pyridine, etc.) à des solutions de phosphate monocalcique donne lieu, à la température ambiante, à une précipitation de bicalcique soit hydraté, soit anhydre, soit à l'état de mélange des deux formes. Cette précipitation de phosphate monoacide a lieu dans d'autres cas (PO₃HMg $^3\mathrm{H}_2\mathrm{O}$).

Dans une étude antérieure l'un de nous, en collaboration avec M^{me} Lang-Dupont (¹), a constaté que, lors de la préparation de phosphate bicalcique hydraté par addition lente d'ammoniaque à une solution de phosphate monocalcique [7,56 g/l de (PO₄ H₂)₂Ca H₂O)], il est possible de dépasser la valeur habituelle du pH de précipitation, soit 4,5, et d'atteindre des valeurs de l'ordre de pH 6, sans que le précipité de PO₄ HCa 2H₂O apparaisse.

Dans son étude du diagramme Ca⁺⁺—NH₄⁺—H⁺—PO₄⁻⁻⁻—H₂O, Flatt (²)

Dans son étude du diagramme Ca⁺⁺—NH₄⁺—H⁺—PO₄⁻⁻⁻—H₂O, Flatt (²) signale que le phosphate bicalcique hydraté ne se forme pas toujours dans le domaine où il constitue cependant le composé défini stable, et cet auteur envisage une sorte de sursaturation de la solution. Mais au cours de nouvelles expériences nous n'avons pu provoquer, par apport de germes, la précipitation de solutions de phosphate monocalcique neutralisées partiellement jusqu'à pH 6. Au contraire, l'addition de composés organiques, tels que l'acétone, le tétrahydrofuranne, etc., entraîne la précipitation de phosphate bicalcique. Cette observation nous a conduit à essayer l'action des solvants précédents sur la solution de phosphate monocalcique pure; dans tous les cas il y a formation de phosphate bicalcique; l'étude de ce mode particulier de préparation fait l'objet du présent travail.

Auparavant rappelons que, d'après les observations de Joly (³) et de Sanfourche (¹), la mise en solution du phosphate monocalcique est accompagnée d'une légère décomposition du sel suivant la réaction d'équilibre $(PO_4H_2)_2Ca \rightleftharpoons PO_4H_3 + PO_4HCa$, et cette décomposition, contrairement à celle que provoquerait une hydrolyse, est d'autant plus importante que la concentration est plus grande. En conséquence le rapport $R = P_2O_5/CaO$ est en moyenne 1,05 dans les solutions que nous avons utilisées dont les concentrations sont voisines de 4,26 g/l P_2O_5 .

Le phosphate bicalcique obtenu par action, à la température ambiante, de solvants organiques sur les solutions précédentes est, suivant le mode opératoire, soit hydraté, soit anhydre, soit à l'état de mélange des deux formes; aussi les rendements des préparations sont évalués par rapport à la chaux dont il ne reste plus — dans certains cas — qu'une faible quantité en solution.

Pour réaliser quelques préparations dans des conditions bien définies et reproductibles, nous avons utilisé l'appareil imaginé par Jolibois (5) pour obtenir un mélange instantané des réactifs dont l'écoulement a lieu avec le même débit maintenu constant; le précipité se forme alors dans un milieu de composition également constante.

Les essais ont d'abord été effectués avec des solvants pour lesquels nous n'avons trouvé aucune combinaison avec PO₄H₃ (ou les phosphates acides) décrite dans la littérature; c'est le cas pour l'acétone, les tétrahydrofuranne et pyranne. L'alcool éthylique et le dioxanne ont été ensuite utilisés; les phosphates correspondants sont connus mais décomposés par l'eau. Travers et Perron (6) ont signalé la formation de phosphates monoacides insolubles par action de l'alcool aqueux sur certains orthophosphates

diacides (PO₄H₂)₂M (M = Ca, Mg, Zn, etc.). L'expérience nous a montré que la précipitation de la solution de (PO₄H₂)₂Ca par addition rapide d'alcool est très partielle et n'a lieu qu'après un certain temps; dans les mêmes conditions, la précipitation est instantanée avec l'acétone et le dioxanne; les rendements atteignent 80 à 90 % en mélangeant des volumes égaux de solvant et de solution, et ils sont améliorés si l'on augmente la quantité de solvant.

Nous avons opéré également en présence de cristaux de phosphate monocalcique en grand excès par rapport à la quantité de sel en solution; le processus de précipitation se poursuit jusqu'à la disparition presque complète des cristaux qui se dissolvent progressivement cependant que le phosphate bicalcique précipite par l'action du solvant sur la solution.

L'état d'hydratation des divers échantillons de phosphate bicalcique a été examiné; il paraît dépendre essentiellement du mode opératoire suivi. Si à la solution agitée, on ajoute un volume égal de solvant :

10 lentement, la précipitation débute après addition d'un certain volume du solvant et donne toujours du phosphate hydraté;

2º rapidement, le produit recueilli contient une forte proportion :

a. de phosphate anhydre si la précipitation est instantanée (cas du dioxanne, de l'acétone); la perte au feu d'un échantillon a été de 9,3 % alors que la perte théorique est 6,6 % pour PO₄ HCa et 26,16 % pour PO₄ HCa 2H₂O;

b. de phosphate hydraté si le liquide reste limpide quelques instants avant l'apparition du précipité (cas de l'éthanol).

Il est intéressant de noter la formation au voisinage de la température ordinaire de phosphate bicalcique anhydre alors que la déshydratation de PO₄ HCa ₂H₂O en suspension dans l'eau est extrêmement lente à 40° et exige encore plusieurs heures à 75°, accompagnée alors d'une hydrolyse notable; précisons que dans nos expériences la température atteignait parfois 35° par suite de la chaleur de mélange mais il faut envisager qu'elle peut être localement plus élevée. Néanmoins, il semble que l'obtention des formes hydratée et anhydre dépende plutôt du rapport des volumes respectifs de solution et de solvant mis en jeu, et de la formation possible d'associations moléculaires entre l'eau et les divers solvants utilisés.

Un certain nombre d'essais ont été effectués avec des solutions concentrées de (PO₄ H₂)₂Ca (50,4 g/l de sel monocalcique hydraté); les rendements des précipitations réalisées avec des volumes égaux de solvant (acétone, éthanol) et de solution dépassent 90 %; les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites sur l'hydratation du phosphate bicalcique selon le mode opératoire suivi.

Nous avons entrepris de généraliser ces premiers résultats d'une part, à d'autres phosphates monoacides, d'autre part, à des composés orga-

niques non oxygénés. Dès maintenant nous pouvons indiquer que :

1º le phosphate monoacide de magnésium PO₄ HMg 3H₂O peut être obtenu par précipitation des solutions de (PO₄H₂)₂ Mg par l'acétone et le dioxanne;

2º la pyridine ajoutée à des solutions concentrées de (PO, H2)2 Ca donne lieu à la formation de PO, HCa 2H2O avec un rendement presque quan-

titatif.

(*) Séance du 8 mars 1959.

(1) Mme Lang-Dupont, Thèse, Paris, 1958.

(2) FLATT, Helv. Chim. Acta, 34, 1951, p. 884.

(3) Joly, Comptes rendus, 97, 1883, p. 1480.

(1) Sanfourche, Comptes rendus, 184, 1927, p. 1652.

(3) Jolibois, Comptes rendus, 169, 1919, p. 1095.

(6) TRAVERS et PERRON, Ann. Chim. Phys., 10e série, 1-2, 1924, p. 151 et 306.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les polyséléniures de lanthanides, du lanthane au gadolinium. Note de MM. André Benacerraf, Louis Domange et Jean Flahaut, présentée par M. Georges Chaudron.

Les polyséléniures de lanthanides, du lanthane au gadolinium, présentent un domaine d'homogénéité s'étendant approximativement de Me₂Se₃ à Me₂Se_{3,6}. Ils sont quadratiques; leur susceptibilité magnétique en fait de véritables polycomposés. Leurs propriétés chimiques et leur stabilité sont envisagées.

Le seul travail sur les polyséléniures de lanthanides est celui de Klemm de Koczy (4). Ils ont préparé les polyséléniures de lanthane, cérium, praséodyme de formule Me₂Se₄ et le polyséléniure Nd₂Se_{3,5}. Ils n'ont pu mettre en évidence aucun indice de la formation d'un polyséléniure de samarium. Il n'y a aucun résultat concernant les dérivés du gadolinium.

Les polyséléniures s'obtiennent en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec successivement sur du sélénium porté à 450° C et sur la terre rare que nous avons chauffée à différentes températures. Nous avons opéré de 450 à 1250° C. A 450° C, le polyséléniure se forme déjà, mais la réaction très lente risque de ne pas être complète. A 1250° C, on réalise la transformation totale de l'oxyde. La condition primordiale de la préparation est la pression en hydrogène sélénié qui doit être suffisante pendant tout le temps de la réaction (9 h).

L'action du sélénium sur le séléniure simple, en tubes cellé, à 600°C, constitue un mode de formation de ces polycomposés.

Tous les polyséléniures sont des solides gris-noirs et ternes. Ce sont de véritables polycomposés, dans lesquels le métal est trivalent. En effet, la susceptibilité magnétique rapportée à un atome de métal est voisine, pour chacun des polyséléniures, de celles des séléniures simples correspondants comme le montre le tableau ci-dessous :

Ces produits ne répondent pas toujours à la formule Me₂Se₄ : ils présentent des écarts à la composition fixe ou idéale. Ces dérivés qui s'éloignent de la composition limite s'écrivent Me₂Se_{4-x}. Cette formule met en évidence une combinaison déficitaire en sélénium, ce qui entraîne une contraction de la maille cristalline effectivement constatée.

Dans les conditions de préparation indiquées plus haut, les oxydes de La, de Ce et de Pr, conduisent aux polyséléniures de formule stœchiométrique; l'oxyde de néodyme réagissant beaucoup plus difficilement fournit, ou le produit stœchiométrique, ou un dérivé moins riche en sélénium. Il semble que le polyséléniure stœchiométrique ne soit stable que si $R_c \ge 1 \, \mathring{\Lambda}$ (rayon ionique du néodyme); en effet, à partir du samarium, les préparations que nous effectuons ne conduisent pas au polyséléniure théorique. Les résultats analytiques sont les suivants, répartis en deux tableaux :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.		
So 0/ Trouvé	53,43	53,00	52,81	52, 10		
Se % { Trouvé	53, 28	52,99	52,85	52,26		
Me % { Trouvé	46,39	46,88	46,91	47,66		
Théorie	46,72	47,01	47,15	47,74		
					Sm.	Gd.
So of Trouvé				50,80	48,50	47,88
Se % Trouvé Théorie pour Me ₂ Se ₄				52, 26	51,21	
Me % { Trouvé				48,55	51,44	52,00
Théorie pour Me ₂ Se ₄				47,74	48,78	50,16
Formule déduite des résultats anal	ytiques.			$\mathrm{Nd}_2\mathrm{Se}_{3,83}$	$\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{Se}_{3,6}$	$\operatorname{Gd}_2\operatorname{Se}_{3,63}$

Chauffés dans le vide, les polyséléniures se dissocient et s'appauvrissent en sélénium. Ils existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité.

Les spectres de rayons X sont très voisins de ceux des polysulfures. Ils s'interprètent bien si l'on admet une maille quadratique avec un rapport c/a à peine supérieur à 1. Les résultats obtenus mettent en lumière une évolution progressive au sein de la série des lanthanides. Le paramètre c varie linéairement en fonction du rayon ionique de l'élément de la terre rare. On constate également une variation des rapports c/a et des paramètres a au sein des composés d'un même élément suivant la richesse en sélénium. Dans ce cas, il est remarquable que le paramètre c demeure, au contraire, invariable. Le paramètre c diminue avec la teneur en sélé-

nium : autrement dit encore, le rapport c/a augmente avec le déficit en sélénium. Les résultats obtenus sont les suivants :

$c~(\mathbf{k}\mathbf{X})$ a pour le composé stæchiométrique.				8,41 8,33	8,36	8,34
$\frac{c}{a}$ pour le composé stæchiométrique.	1,007	1,007	800,1	1,007	-	-
" pour le composé non stœchio- métrique	8,38	8,35	8,33	8,28-8,24	8,16	8,13
pour le composé non stœchio- métrique	1,014	010,1	1,014	810,1-110,1	1,025	1,026

Les formules des composés déficitaires en sélénium sont faciles à déterminer par l'analyse chimique. A la limite de phase apparaît, naturellement, en plus de la phase quadratique, la phase cubique du séléniure normal; ceci enlève toute signification à une éventuelle analyse chimique, mais la variation du paramètre a en fonction de la teneur en sélénium offre un moyen d'évaluer celle-ci.

En effet, si l'on considère les valeurs du paramètre a pour les composés du La, du Ce et du Nd dans lesquels commence à apparaître le séléniure normal, on constate qu'elles sont disposées en ligne droite et qu'elles se raccordent aux valeurs uniques trouvées pour les dérivés purs du Sm et du Gd. Les polyséléniures de Sm et de Gd, chauffés dans le vide, ne changent pas de paramètre, lors même que les composés Me₂Se₃ se forment. On peut donc, tirant partie des analyses réalisées pour les dérivés du Sm et du Gd, extrapoler les formules des combinaisons correspondantes du La, du Ce et du Nd qui sont à la limite de la phase. Cette limite est donc Me₂Se_{3,6}. Nous admettrons qu'il en est de même pour le polyséléniure de Pr dont nous n'avons pas de clichés contenant la phase cubique du corps inférieur.

Les densités calculées avec 4 mol par maille à partir des volumes et des poids moléculaires, ces derniers fournis par l'analyse, sont les suivantes

La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Ga.
6,42	6,53	6,71	6,88	6,98	7,20
Calculées avec Me ₂ Se ₄ .				Calculées av	ec Me ₂ Se _{3.6} .

Les densités expérimentales sont voisines de ces valeurs :

La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
6,33	6,45	6,68	6,83	6,94	7,25

Au point de vue chimique, les polyséléniures se signalent par leur stabilité à l'air, mais ils sont légèrement sensibles à l'humidité. Les acides les détruisent.

Chauffés dans le vide, ils se dissocient dès 500° C et conduisent à partir

de 700° C à un séléniure à grand domaine d'homogénéité qui fera l'objet d'une prochaine Communication.

L'hydrogène agit d'une manière sélective à 900° C. L'atome de sélénium part sous forme d'hydrogène sélénié, tandis qu'on aboutit au séléniure normal.

La thermolyse ménagée à l'air libre ne se déroule pas selon le même processus, pour les dérivés des différents éléments, mais doit certainement aboutir au même terme : la terre rare; cela tient à la stabilité thermique différente des composés oxygénés qui prennent naissance. Seul le polyséléniure de cérium conduit à l'oxyde, les autres donnent un mélange de sélénite et de séléniate dans les conditions où nous opérons (température maximum, 900° C).

Signalons que nous n'avons obtenu le polyséléniure d'europium ni directement à partir de l'oxyde, ni en tube scellé. Ceci est certainement en relation avec la grande stabilité des composés de l'europium II.

(1) Klemm et Koczy, Z. anorg. allgem. Chem., 84, 1937, p. 233.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation générale des glycérols pentasubstitués. Note de M^{me} Erica Henry-Basch et M. Pierre Fréon, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir de cétones α -éthyléniques du type R—C(R')—C(R'')—CO—R''', une condensation avec un dérivé organomagnésien conduit à l'alcool tertiaire α -éthylénique correspondant. L'oxydation et l'hydratation de la double liaison permettent ensuite d'obtenir le trialcool tertiaire.

Nous avons récemment indiqué (¹) une méthode permettant de préparer facilement les glycérols pentasubstitués du type

$$\begin{array}{cccc} \mathrm{CH}_5 & \mathrm{R} & \mathrm{CH}_3 \\ \mathrm{CH}_5 & \mathrm{C} & \mathrm{C} & \mathrm{C} & \mathrm{CH}_3. \\ & & & & & \\ \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} \end{array}$$

Toutefois, la généralisation à d'autres types de glycérols pentasubstitués en serait malaisée, par suite des difficultés d'obtention des matières premières homologues qui seraient nécessaires.

En vue de réaliser une préparation plus générale de ces composés, très peu connus, nous avons pensé partir de cétones \(\alpha \)-éthyléniques du type

composés relativement assez accessibles.

Le passage aux glycérols pentasubstitués a été envisagé de deux façons : 1º oxydation et hydratation de la double liaison, conduisant à une cétone-glycol, puis condensation avec un dérivé organomagnésien;

 2^{0} ou bien, en inversant l'ordre des réactions : condensation de la cétone α -éthylénique avec un dérivé organomagnésien, puis oxydation et hydratation, de l'alcool éthylénique formé, en glycérol :

- La première méthode a été étudiée pour la préparation du pentaméthylglycérol, qu'on peut en effet ainsi obtenir. Cependant, si l'oxydation de la cétone éthylénique en époxyde-cétone est relativement facile, par l'action de l'eau oxygénée, l'hydratation ultérieure en cétone-glycol ne donne que de très mauvais rendements. Enfin, la condensation magnésienne finale consomme, en pure perte, 2 mol de dérivés organomagnésiens, par suite de la présence des deux groupements alcools.
- Par contre, la deuxième méthode nous a permis d'abord de préparer une série d'alcools tertiaires α -éthyléniques, inconnus jusqu'ici, la condensation des dérivés organomagnésiens avec les cétones α -éthyléniques se limitant ici pratiquement à la formation de ces alcools éthyléniques. En effet, avec les cétones α -éthyléniques, entièrement substituées, la formation souvent signalée de cétones saturées est généralement négligeable (2).

L'oxydation des alcools éthyléniques en époxyde a d'abord été réalisée au moyen de l'eau oxygénée. Cependant, il a été trouvé préférable d'effectuer en un seul temps l'oxydation et l'hydratation par le permanganate à froid, sans isoler l'époxyde, obtenant ainsi directement les glycérols pentasubstitués cherchés, inconnus jusqu'ici, à l'exclusion du premier terme.

Comme ceux que nous avons préparés précédemment, ce sont des composés restant assez facilement en surfusion. Un milieu bien anhydre est obligatoire pour les obtenir cristallisés; souvent même, une distillation est nécessaire pour y parvenir. On peut les recristalliser dans l'éther de pétrole.

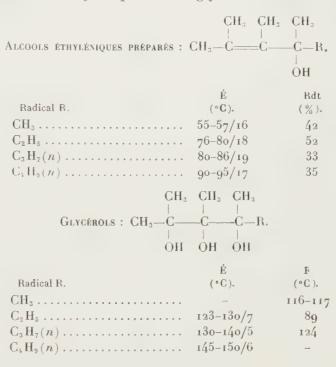
Cette méthode semble devoir présenter une grande généralité. En faisant varier les radicaux R, R', R'' et R''' de la cétone éthylénique initiale

et R''' du dérivé organomagnésien, elle devrait permettre d'atteindre les glycérols pentasubstitués les plus divers.

Pratiquement, nous l'avons appliquée au premier terme

$$\begin{array}{ccc} CH_{3} & CH_{3} \\ & | & | \\ CH_{3} - C & C - CO - CH_{3} \end{array}$$

qu'on prépare facilement à partir de l'alcool amylique tertiaire (3), obtenant ainsi les alcools éthyléniques et les glycérols ci-dessous :



- (1) E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, Comptes rendus, 242, 1956, p. 3086.
- (2) J. COLLONGE, Bull. Soc. Chim., (5), 11, 1935, p. 754-761.
- (3) J. COLONGE, Bull. Soc. Chim., (5), 1939, p. 335-342.

(Laboratoire de Chimie IX, P. C. B., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la préparation des mercapto-3 triazole-1.2.4. Note de MM. Marcel Pesson, Gilbert Polmanss et M^{He} Simonne Dupin, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En milieu alcoolique et en présence d'agents de condensation alcalins, les arylet alcoyl-4 thiosemicarbazides réagissent sur les esters d'acides gras ou aromatiques pour conduire aux mercapto-3 triazoles-1.2.4. Dans des conditions analogues, la condensation du carbonate d'éthyle et des thiosemicarbazides fournit les mercapto-3 oxy-5 triazoles-1.2.4.

Les mercapto-3 triazoles-1.2.4 sont habituellement préparés par cyclisation des acyl-1 thiosemicarbazides en milieu alcalin. Au cours de recherches sur les dérivés du triazole-1.2.4, nous avons constaté que les mercapto-3 triazoles-1.2.4 peuvent être aisément obtenus par condensation directe des aryl ou alcoyl-4 thiosemicarbazide avec les esters, en présence d'agents de condensation alcalins (alcoolate de sodium ou de magnésium) selon l'équation

Cette méthode nous a permis de préparer de nouveaux dérivés du mercapto-3 triazole-1.2.4. Nos premiers essais ont porté sur la condensation de la phényl-4 thiosemicarbazide et du formiate d'éthyle : à 1 mol de méthylate de sodium dans le méthanol absolu, on ajoute 1 mol de phényl-4 thiosemicarbazide et 1 mol de formiate d'éthyle. Le mélange est chauffé 8 h à reflux, le solvant chassé sous vide, le résidu est dissous dans l'eau, la solution, acidifiée par l'acide acétique, laisse précipiter le mercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (I) purifié par recristallisation dans l'eau, F 168-170° (Rdt 68 %) (calculé %, C 54,23; H 3,98; 23,72; trouvé %, C 54,47; H 4,13; N 23,67). La structure de ce produit est prouvée par désulfuration (H₂O₂-acide acétique) qui conduit au phényl-4 triazole-1.2.4 (II), F 120° (calculé %, C 66,19; H 4,86; N 28,95; trouvé %, C 66,20; H 4,77; N 28,68), produit déjà connu (¹)

La condensation peut être également réalisée, mais avec un rendement plus faible, en présence de méthylate de magnésium. La fonction thiol de (I) est très résistante aux agents d'hydrolyse acide : elle n'est pratiquement pas touchée après plusieurs heures d'ébullition en présence de HCl concentré; elle se laisse facilement alcoyler : en milieu alcalin, le sulfate de méthyle donne le méthylmercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (III), F 76° (calculé %, C 56,54; H 4,75; N 21,98; trouvé %, C 56,91; H 4,88; N 22,01); en milieu aqueux, à l'ébullition, l'acide monochloracétique conduit au carboxyméthylmercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (IV), F 208-209° (calculé %, C 51,04; H 3,85; N 17,86; trouvé %, C 51,13; H 3,83; N 18,17); (III) et (IV) sont également très stables vis-à-vis des agents d'hydrolyse.

La condensation de la phényl-4 thiosemicarbazide peut être réalisée avec des esters variés : l'acétate d'éthyle conduit au mercapto-3 phényl-4

méthyl-5 triazole-1.2.4 (V), F 214-215° (calculé %, C 56,51; H 4,74; N 21,97; trouvé %, C 56,77; H 5,10; N 22,11), le phénylacétate d'éthyle donne le dérivé 5 benzylé (VI), F 199-200° (calculé %, C 67,40; H 4,9; N 15,72; trouvé %, C 67-36; H 5,02; N 16,12); le benzoate d'éthyle donne le dérivé 5 phénylé (VII), F 279-280° déjà décrit (²); à partir du diéthylaminoacétate d'éthyle on a préparé le mercapto-3 phényl-4 diéthylaminométhyl-5 triazole-1.2.4 (VIII), F 168-169° (calculé %, C 59,52; H 6,92; N 21,36; trouvé %, C 59,95; H 7,12; N 21,52). Cependant, nous n'avons pas pu réaliser la condensation des N dialcoylcarbamates d'alcoyls et de la phényl-4 thiosemicarbazide.

$$\begin{array}{c} N-N \\ N-N \\ N-N \\ N-N \\ R_1=H- \\ \\ \begin{pmatrix} (V) & R_2=-CH_3 \\ (VI) & R_2=-CH_2-C_6H_5 \\ (VII) & R_2=-CH_2-N \\ \hline & (VIII) & R_2=-CH_2-N \\ \hline & (IX) & R_1=-Cl, & R_2=-H \\ \hline & (X) & R_1=-Cl, & R_2=-CH_2-N \\ \hline & (X) & R_1=-Cl, & R_$$

La p-chlorophényl-4 thiosemicarbazide donne, dans les conditions décrites: avec le formiate d'éthyle, le mercapto-3 p-chlorophényl-4 triazole-1.2.4 (IX), F 214°, avec le diéthylaminoacétate d'éthyle, le mercapto-3 p-chlorophényl-4 diéthylaminométhyl-5 triazole-1.2.4 (X), F 148° (calculé %, C 52,60; H 5,77; N 18,87; trouvé %, C 52,61; H 5,25; N 18,98); de même la p-éthoxyphényl-4 thiosemicarbazide et le formiate d'éthyle donnent (XI), F 185° (calculé %, C 54,27; H 5,01; N 18,99; trouvé %, C 54,43; H 5,16; N 18,96), la méthyl-4 thiosemicarbazide et le phénylacétate d'éthyle donnent le mercapto-3 méthyl-4 benzyl-5 triazole-1.2.4, F 155° (calculé %, C 58,53; H 5,40; N 20,48; trouvé %, C 58,30; H 5,63; N 20,37).

La réaction a pu être généralisée à la condensation des thiosemicarbazides-4 substituées et du carbonate d'éthyle : il y a intérêt alors à utiliser 2 mol d'alcoolate pour 1 mol de thiosemicarbazide et 1 mol de carbonate d'éthyle; on obtient les mercapto-3 hydroxy-5 triazoles-1.2.4;

arbonate d'éthyle; on obtient les mercapto-3 hydroxy-5 triazoles-1.2.4

HS-
$$C$$
 $N-NH_2$
 $+$
 C_2H_5-O
 $C=O$
 $C=O$

A partir des aryl-4 thiosemicarbazides correspondantes, nous avons

obtenu : le mercapto-3 phényl-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XII) déjà décrit (³) qui, cristallisé dans l'eau, donne un hydrate, F 130°, produit anhydre, F 192-193° (calculé %, C 49,74; H 3,65; N 21,74; trouvé %, C 49,87; H 4,10; N 21,63); le mercapto-3 p-chlorophényl-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XIII), F 214-216° (calculé %, C 42,20; H 2,65; N 18,45; trouvé %, C 42,31; H 3,27; N 18,39); le mercapto-3 p-éthoxyphénol-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XIV), F 196-198° (calculé %, C 50,61; H 4,67; N 17,79; trouvé %, C 51,07; H 4,66; N 17,82). De même, la condensation de l'α-pyridyl-4 thiosemicarbazide et du carbonate d'éthyle conduit au mercapto-3 (α-pyridyl)-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4, F 215-216° (calculé %, C 43,20; H 3,12; N 28,86; trouvé %, C 43,19; H 3,12; N 23,13).

(1) G. Pellizari et C. Massa, Atti Acad. Lincei, (5), 10, no 1, 1901, p. 356.

(2) G. PULVERMACHER, Ber. d. chem. Ges., 27, 1894, p. 622.

- (3) F. ARNDT, E. MILDE et F. TSHENSCHER, Ber. d. chem. Ges., 55, 1922, p. 350.
- (4) Les points de fusion sont pris au bloc Kosler pour les températures inférieures à 250°; au bloc Maquenne pour les températures supérieures.

CRISTALLOGRAPHIE. — Étude par microscopie électronique de l'épitaxie de l'or sur halogénures alcalins. Note (*) de MM. Pierre Conjeaud et Claude Sella, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les films d'or condensés sous vide à partir de la vapeur se forment à partir de germes tridimensionnels, dont la forme est liée à l'orientation. La nature du support, sa température et la vitesse de vaporisation agissent parallèlement sur l'épitaxie et sur l'aspect de la nucléation. Cette dernière se fait préférentiellement sur les accidents microgéométriques de la surface.

Dans une Note précédente (¹), l'un de nous a rapporté un certain nombre d'observations, effectuées par diffraction électronique, concernant l'épitaxie de l'or sur halogénures alcalins, et montré l'importance que présentait, pour l'orientation ultérieure de la couche, la phase initiale de la condensation. La microscopie électronique permet d'apporter sur ce processus, encore mal connu, des précisions complémentaires. La méthode utilisée pour la préparation des films d'or a été décrite antérieurement (¹) et nous n'y reviendrons pas.

Nous avons fait varier de façon systématique la nature du cristal support (NaCl, KCl, KBr), la vitesse de croissance des films (entre 0,1 et 100 Å/s) et leur épaisseur moyenne (de quelques angströms à 250 Å environ), en nous limitant cette fois à deux températures différentes des cristaux support : 20 et 400° C.

1. Quelles que soient les conditions de formation du dépôt, nous n'avons jamais observé, même dans les couches les plus minces (entre 3 et 5 $\mathring{\Lambda}$

d'épaisseur moyenne) de dépôts uniformes pouvant appuyer l'hypothèse de la formation initiale sur le support d'une couche monomoléculaire. Au contraire, et en bon accord avec les conclusions de Kehoe (²), ces dépôts sont toujours formés de cristallites séparés, dont l'épaisseur est nettement supérieure à l'épaisseur moyenne de la couche (épaisseur calculée d'après la masse de métal vaporisé).

On en déduit que l'énergie de liaison entre atomes métalliques est supérieure à l'énergie de liaison métal-support et que la mobilité superficielle des atomes d'or présente, même sur support froid, des valeurs non négligeables.

2. Les films obtenus par condensation sur support à température ambiante sont formés de microcristaux sans forme particulière et répartis au hasard. L'extrême petitesse des germes (environ 30 Å de diamètre) dans les couches les plus minces, ainsi que leur densité superficielle (ou nombre de germes par unité de surface) élevée traduisent une mobilité relativement faible. Les dimensions des grains croissent à mesure qu'augmente l'épaisseur moyenne, mais leur densité superficielle correspond toujours à ce qu'on peut attendre de la masse vaporisée; le facteur de condensation est donc toujours très voisin de l'unité. Enfin, à épaisseur égale, les films ne présentent pas de variations notables avec la nature du support et la vitesse de croissance.

3. L'aspect des films est profondément modifié lorsqu'on chauffe le

cristal support et qu'apparaissent les orientations épitaxiques.

1º Quand la vitesse de croissance est faible (inférieure à 1 Å/s), les films les plus minces sont formés de cristallites à la fois beaucoup plus gros (50 à 100 Å) et beaucoup plus dispersés que dans les dépôts préparés à froid, traduisant une mobilité superficielle élevée. La densité superficielle, très variable avec la nature du support, demeure néanmoins très inférieure à celle qu'on peut calculer d'après la masse d'or vaporisée (70 % de cette valeur sur NaCl, 50 % sur KCl, 40 % sur KBr). Le facteur de condensation de l'or sur l'halogénure est donc devenu très inférieur à l'unité, et traduit de notables différences, suivant la nature de cet halogénure, dans les forces de liaison entre le métal et le support. Il y a parallélisme étroit entre l'intensité de ces forces et l'orientation dominante des cristallites telle qu'on l'observe par diffraction électronique : plus ces forces sont grandes, plus il est nécessaire, pour obtenir l'orientation « parallèle », soit d'élever la température du support, soit de diminuer la vitesse de croissance du dépôt.

Si la vitesse de croissance augmente, les dimensions des grains diminuent et leur densité croît; le facteur de condensation augmente également. L'accroissement de la vitesse de croissance et l'abaissement de la température du support agissent ainsi dans le même sens sur la nucléation et

sur l'orientation épitaxique. Par ailleurs, l'aspect des films condensés à vitesse élevée sur KBr est identique, toutes choses égales par ailleurs, à celui des films condensés à vitesse lente sur NaCl. Il est remarquable de constater que les différents paramètres qui régissent à la fois la croissance orientée et la nucléation : température du support, nombre d'atomes qui le frappent par unité de surface et de temps, valeur de l'énergie de liaison, sont aussi ceux qui déterminent le nombre d'atomes adsorbés par la surface. Ceci conduit à suggérer que, du moins dans la phase initiale, la nucléation s'effectue à partir d'un gaz à deux dimensions constitué par les atomes d'or adsorbés migrant à la surface du support, l'orientation épitaxiale étant liée au nombre d'atomes d'or adsorbés présents par unité de surface.

L'épaisseur moyenne augmentant, le facteur de condensation croît très rapidement avec la densité superficielle des germes. L'énergie de liaison des atomes métalliques entre eux étant supérieure à leur énergie de liaison avec le support, la probabilité de capture de ces atomes par les germes présents augmente avec leur densité.

- 2º Les microcristaux présentent des formes beaucoup plus géométriques qu'à froid, formes qu'on peut répartir en deux groupes :
- les formes rectangulaires : les côtés sont parallèles aux deux directions [110] et $[1\overline{1}0]$ du support; elles sont d'autant plus nombreuses que l'orientation « parallèle » est plus intense;
- les formes triangulaires ou hexagonales : les côtés font entre eux des angles de 60 ou 120°, et l'un d'entre eux est souvent parallèle à l'une des directions [110] du sel. Leur fréquence croît avec l'intensité de l'orientation : Au [111] [110]//support (001) [110]. Des formes identiques ont été obtenues par Hocart et Oberlin (³) pour l'orientation suivant [111] de l'or sur clivages de graphite à partir de solutions.

Il est donc possible de relier la forme des cristallites à leur orientation épitaxique, comme cela a toujours été observé, quoique à une échelle toute différente, par microscopie optique, dans les dépôts effectués à partir de solutions.

Quand la grosseur et la densité des germes deviennent trop élevées, les microcristaux commencent à se souder entre eux. Le phénomène s'amorce par des « ponts » extrêmement ténus (15 Å environ) entre les cristaux, toujours parallèles à l'une des directions [110] du support, montrant, une fois encore, l'importance privilégiée de ces directions dans les phénomènes de croissance et d'orientation. Une fois soudés, les cristallites présentent, outre des formes beaucoup moins géométriques, des stries plus sombres parallèles aux directions [110] qu'on peut attribuer, avec Ogawa, Watanabe et Fujita (*) à des mâcles suivant les plans (111) déjà signalées dans l'étude

par diffraction électronique et qui contribuent très vraisemblablement au réarrangement interne des cristaux après soudure. Les dépôts ne deviennent réellement compacts que lorsque l'épaisseur dépasse 250 à 300 Å.

3º Alors que dans les dépôts les plus minces, les cristallites, très dispersés, semblent distribués au hasard, on constate, dès que leur densité superficielle devient suffisante, qu'ils se forment, en réalité, préférentiellement sur les accidents de la surface, extrêmement nombreux à l'échelle atomique, qu'ils mettent en évidence en dessinant des figures d'aspects variés (*). Des expériences de microdiffraction, effectuées sur ces figures, montrent que l'orientation « parallèle » y est plus intense qu'ailleurs, ce qui corrobore le fait, souvent observé par diffraction électronique, que les parties du dépôt voisines des arêtes, donc plus perturbées lors du clivage, présentent une orientation « parallèle » plus intense.

- (*) Séance du 9 mars 1959.
- (1) P. Conjeaud, Comptes rendus, 248, 1959, p. 566.
- (2) R. B. Kehoe, Phil. Mag., 2, 1957, p. 455.
- (3) R. HOCART et A. OBERLIN, Comptes rendus, 239, 1954, p. 1228.
- (4) S. OGAWA, D. WATANABE et E. FUJITA, J. Phys. Soc. Jap., 10, 1955, p. 429.
- (3) C. Sella et P. Conjeaud, Bull. Soc. franç. Min. Crist., 81, XXXIV, 1958.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CRISTALLOGRAPHIE. — Contribution à l'étude de la formation de germes d'oxyde cuivreux sur des monocristaux de cuivre. Note (*) de M^{me} Josiane Bougnot et M. Nicolas Nifontoff, transmise par M. Louis Royer.

Les auteurs décrivent un certain nombre d'observations sur la formation de germes de Cu₂O obtenus, par oxydation ménagée, sur des faces orientées suivant les plans (100), (110), (111) et (311), de monocristaux de cuivre.

De nombreux auteurs (1), (2) ont étudié la formation de germes d'oxyde cuivreux par croissance épitaxique sur des monocristaux de cuivre. Ils ont montré que les plans d'accolement du Cu₂O sur les différentes faces d'un monocristal de cuivre sont les suivants :

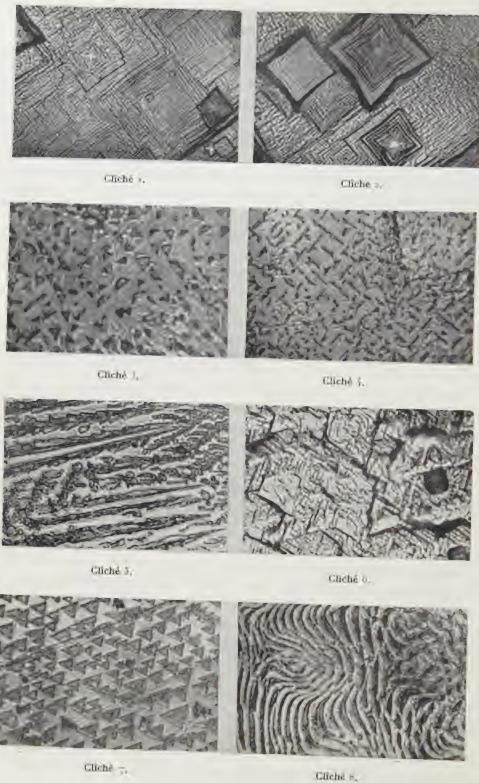
Plan (111) de Cu₂O sur une face (100) de Cu;

Plan (110) de Cu₂O sur une face (110) de Cu;

Plan (111) de Cu₂O sur une face (111) de Cu.

En vue d'étudier plus en détail la croissance de cet oxyde, nous avons repris ces expériences en effectuant des oxydations systématiques de plaquettes monocristallines de cuivre convenablement orientées.

1. Mode opératoire. — Après un polissage mécanique, les échantillons monocristallins de cuivre subissent une attaque chimique au S₂O₈(H₄N)₂ à 10 %. Cette attaque a pour but d'abord d'éliminer la couche



de Beilby (3) et ensuite de mettre en évidence la nature de la surface cristalline. Pour rendre la surface plus régulière, et pour éliminer les traces possibles d'oxyde qui auraient pu se former, on fait subir à la plaquette un polissage électrolytique à la suite duquel l'échantillon est placé immédiatement sous vide.

L'oxydation proprement dite est précédée d'un chauffage à 500° C, sous un vide de 10⁻³ mm Hg, ce qui provoque un nettoyage de la surface, facteur important pour l'épitaxie. Ensuite, l'air atmosphérique est introduit très lentement dans la cloche à vide, l'oxydation semble débuter à une pression voisine de 10⁻¹ mm Hg, l'échantillon étant toujours maintenu à 500° C. Cette pression une fois atteinte, la durée de l'oxydation varie en fonction de l'orientation de la surface et du degré d'oxydation désiré. Lorsque l'oxydation est achevée, on refait le vide et l'on ramène rapidement l'échantillon à la température ambiante. Lors d'une oxydation brève, on observe l'apparition de germes isolés; pour une oxydation plus longue, ces germes ont tendance à s'étaler le long de certaines directions cristallines privilégiées et de se confondre.

2. Résultats observés. — Surface orientée suivant un plan (100). — L'attaque chimique donne des figures de corrosion en forme de carrés dont les côtés sont dirigés suivant les arêtes du cube (axes d'ordre 4) (clichés 1 et 2). Un polissage électrolytique modéré permet de régulariser le relief de la surface tout en laissant apparents certains contours des figures de corrosion pour préciser l'orientation des germes d'oxyde.

L'oxydation est relativement rapide (1 mn environ à 10⁻¹ mm Hg). Les germes d'oxyde ont la forme de triangles équilatéraux, souvent accolés entre eux (cliché 3) et ayant un côté parallèle à l'une des diagonales de la face du cube, ce qui donne deux orientations cristallines possibles (cliché 4). Ces germes semblent croître en s'allongeant le long de ces diagonales.

L'aspect de ces germes confirme le fait (1), (2) que la croissance épitaxique du Cu₂O sur les faces du cube se fait par accolement d'un plan (111) de l'oxyde sur un plan (100) du cuivre.

Surface orientée suivant un plan (110). — Les germes isolés ne présentent pas de forme bien caractéristique. A un stade plus avancé, l'oxyde se développe (cliché 5) essentiellement sous forme de cristaux dendritiques, suivant un certain nombre de directions particulières qui semblent se retrouver en observant la surface du cuivre après l'attaque chimique (cliché 6).

Surface orientée suivant un plan (111). — L'oxydation est plus lente que sur les autres faces. Les germes ont la forme caractéristique déjà signalée (²) de triangles équilatéraux très réguliers et présentant tous la même orientation (cliché 7). Le plan (111) de l'oxyde est parallèle au plan (111) du cuivre sous-jacent.

Surface orientée suivant un plan (311). — L'oxydation est très rapide et donne naissance à de longues stries d'oxyde sans orientation bien définie (cliché 8).

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) F. GRØNLUND, J. Chim. Phys., juillet-août 1956, p. 661.

(2) E. MENZEL, Ann. Physik, Bd 5, 1949, p. 163-180.

(3) Beilby, Aggregation and Flow of Solids, London, 1921.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — Sur un procédé de modulation et de démodulation synchrone appliquée aux techniques de rayons X. Note de M. Lucien Godefron, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'il est possible d'étudier par une méthode de démodulation synchrone les caractéristiques des structures cristallines qui sont sensibles à un champ extérieur.

Le but de cette étude est de montrer qu'il est possible d'utiliser une méthode de modulation et démodulation synchrone dans les techniques de radiocristallographie. Cette méthode est applicable chaque fois que la propriété du cristal qu'on cherche à étudier peut être modulée par un champ extérieur (électrique ou magnétique). L'application en est faite au cas du titanate de baryum (Ti O₃ Ba) dans l'intention de déterminer les déplacements ioniques, qui accompagnent le renversement de la polarisation de ce corps ferroélectrique.

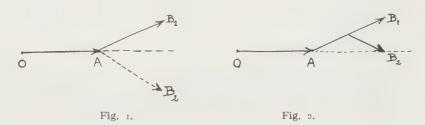
La structure simplifiée du titanate de baryum (entre o et 120° C) est du type suivant : les ions Ba occupent les nœuds d'un réseau quadratique simple (a=3,980 Å, c=4,026 Å), les ions Ti occupent les centres des mailles et les ions O les centres des faces. Mais, en réalité, les positions d'équilibre stable des ions Ti et O ne sont pas celles qui viennent d'être décrites, elles s'en distinguent par un léger déplacement dans la direction de l'axe c dans un sens ou dans l'autre. Il en résulte qu'il existe deux positions d'équilibre stable pour ces ions et qu'elles correspondent à des polarisations globales du cristal égales mais opposées. On peut passer de l'une à l'autre en appliquant un champ électrique suffisamment fort et de sens convenable.

La tache de diffraction des rayons X obtenue pour les indices $hkl\ (l \neq 0)$ a une position et une intensité qui ne dépendent pas de la position d'équilibre occupée par les ions pour une valeur donnée de l'intensité du champ électrique. En effet, si \overline{OA} est la représentation $(fig.\ 1)$ géométrique de l'amplitude des rayons X diffractés par les ions Ba, AB₁ celle des rayons diffractés par les ions Ti et O dans une position, AB₂ symétrique de AB₄

par rapport à \overline{OA} représente l'amplitude des rayons diffractés par les ions Ti et O dans l'autre position. Les résultantes OB_1 et OB_2 ont la même amplitude dans les deux cas.

Si, au contraire, une fraction seulement des ions Ti et O est dans la position 1 et l'autre partie dans la position 2 (fig. 2), et si l'on peut considérer l'ensemble de l'échantillon comme un cristal parfait, les amplitudes résultantes OB₁ et OB₂ sont différentes.

On procède alors de la façon suivante : une moitié d'un cristal de TiO₃Ba est maintenue dans un état de polarisation déterminée par un champ électrique suffisant. L'autre moitié est polarisée alternativement dans un sens ou dans l'autre par un champ qui change de sens f fois par seconde.



L'intensité du faisceau diffracté est modulée à la fréquence f: les impulsions qui proviennent du détecteur (compteur de Geiger-Müller, ou à scintillations) sont dirigées sur une première échelle numérique quand le champ est dans un sens, sur une autre échelle numérique quand le champ est dans l'autre sens. La synchronisation est obtenue en commandant le champ modulateur et l'accès des échelles par un même signal en forme de créneaux : Le rapport entre la différence et la somme des lectures N_4 et N_2 donne le taux de modulation.

Les résultats obtenus sur la tache $(o,\ o,io)$ avec K_{β} Ag sont les suivantes : 1° Avec modulation :

$$N_1 = 41801$$
, $N_2 = 40856$, $\Delta N = 945$;

2º Sans modulation:

$$N_1 = 94404$$
, $N_2 = 94078$, $\Delta N = 326$;

3º Avec modulation:

$$N_1 = 50350$$
, $N_2 = 49011$, $\Delta N = 1339$.

On constate qu'en l'absence de modulation l'écart ΔN est de l'ordre de grandeur de l'écart quadratique moyen. Avec la modulation, l'écart ΔN est nettement supérieur à l'écart quadratique moyen : on en déduit le taux de modulation

$$x = 1, 2 \% \pm 0, 2 \%,$$

la précision n'est limitée que par la durée de l'expérience et par les dissymétries résiduelles des échelles numériques.

Bien que cette seule expérience ne permette pas de calculer les déplacements des ions Ti et O, elle présente l'avantage de montrer que le procédé de modulation et de démodulation synchrone appliqué aux techniques classiques de radiocristallographie permettra de mesurer des taux de modulation même faibles et de remonter ainsi à la détermination de petites anomalies de structure.

(Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure.)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — Les fausses terrasses du Rio Tocantins à Pôrto Nacional (Brésil central). Note de M. Jean Pimienta, présentée par M. Pierre Pruvost.

A Pôrto Nacional, les berges alluvionnaires du Rio Tocantins présentent trois gradins, correspondant à trois bancs de grès interstratifiés dans les alluvions friables. Ceux-ci ont été dégagés par une simple érosion différentielle au cours d'un creusement apparemment régulier de la courbe de lit, de telle sorte que ce ne sont pas des terrasses.

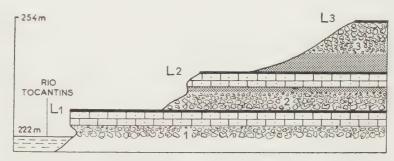
Les terrasses fluviatiles résultent nécessairement d'étapes survenues en cours d'évolution de la courbe de lit. Elles témoignent donc de discontinuités dans son creusement, quelles qu'aient pu être les causes de ces discontinuités.

La localité de Pôrto Nacional est située au cœur d'un assez vaste plateau alluvial encadré de Dévonien, traversé d'un bord à l'autre par le Rio Tocantins. Il semble, au premier abord, qu'on puisse distinguer là trois terrasses de cailloutis un peu durcis étagées sur ses berges et sur celles de ses affluents. La basse terrasse surplomberait de 6 m le niveau des basses eaux, formant au long des rives un trottoir horizontal d'une dizaine de mètres de largeur. Toujours horizontale, mais généralement plus large, la moyenne terrasse se trouverait 10 m plus haut. Quant à la haute terrasse, son altitude se confondrait avec celle des parties hautes du plateau, mais comme celui-ci est disséqué par les affluents en pattes d'oie du Rio Tocantins, la troisième terrasse, fortement en retrait, est souvent détruite par érosion régressive et elle ne modèlerait en tables que les sommets des croupes les plus larges, qui sont en même temps les plus élevées.

Cependant, si l'on observe de façon plus détaillée la superposition des sables et des cailloutis constituant ces terrasses, ce qui est possible près de Pôrto Nacional, car les talus existant sur les rives concaves des méandres offrent des coupes toujours rafraîchies par l'érosion, alors on constate que

le plateau alluvial a été formé de trois épisodes sédimentaires, terminés chacun par des niveaux assez bien latéritisés, sans l'être extrêmement : L 1, L 2, L 3.

De l'épisode inférieur (1), le plus ancien, on ne voit que la partie plus haute que le niveau actuel des basses eaux. Les premières couches apparaissant au-dessus des eaux contiennent de gros galets irrégulièrement emballés dans des stratifications entrecroisées, comme auraient pu en laisser des torrents chargés de boue. Au-dessus, la sédimentation devient progressivement plus fine, sableuse, et les sables sont consolidés au sommet, formant un grès de 2 m d'épaisseur environ, dont le ciment est fait de latérite.



Coupe de la berge alluvionnaire du Rio Tocantins à Pôrto Nacional.

L'épisode suivant (2) commence par des cailloutis moins gros, sans stratification entrecroisée visible, et il s'achève également par des sables couronnés de niveaux un peu latéritisés. Au contraire, la sédimentation d'abord sableuse du dernier épisode (3) devient de plus en plus grossière, et ce sont des galets que le ciment terminal de latérite rend plus ou moins jointifs.

Le plateau actuel résulte donc du dépôt d'une sédimentation alluvionnaire cyclique, venue remplir la vaste dépression limitée par le Dévonien,
dont les reliefs ont suffi à retenir en cet endroit le matériel roulé par les
eaux à travers le glacis du Rio Tocantins. Il est à peine besoin de préciser
qu'elle est disposée en superposition stratigraphique normale, les parties
les plus anciennes étant en bas, au contraire des terrasses. D'après leur
faciès torrentiel assez accusé, les arrivées cycliques semblent bien résulter
d'oscillations climatiques ayant permis momentanément des dégradations
dans les forêts protégeant normalement les versants du plateau tropical
du Brésil central. Les deux premières paraissent avoir commencé brusquement, surtout celle du début qui a permis en cet endroit des ruissellements particulièrement violents, tandis que la troisième a dû s'établir
d'une manière plus progressive. Quant aux trois enrichissements en latérite,
il est probable qu'ils ont dû dégrader, puis consolider avant le rétablis-

sement de la forêt, un sol que les pluies n'entraînaient plus. Cette sédimentation permet donc de penser que par trois fois depuis le commencement de son dépôt, la forêt a perdu dans ce bassin son rôle protecteur des sols, peut-être par suite de sécheresses, puis qu'il est survenu des pluies violentes et irrégulières, qui peuvent d'ailleurs avoir peu duré, suivies de trois périodes assez longues d'altération latéritique.

Ce sont justement les bancs de grès latéritisé L 1, L 2, L 3, plus résistants à l'érosion que les autres matériaux des berges, qui forment les planchers des trois étages si distinguables. Seulement, il n'y a aucune raison pour que les étapes du creusement de son lit par le Rio Tocantins aient coïncidé avec les étapes du remblaiement de la cuvette de Pôrto Nacional. Et effectivement, le Rio Tocantins, long d'environ 2 500 km, ne montre l'apparence de creusement de son lit en trois étapes que dans ce bassin formé de trois cycles sédimentaires (tout au moins dans les parties du cours que j'ai reconnues). En réalité, les trois soi-disant terrasses ne résultent pas d'étapes dans le creusement, et elles ne se sont formées que grâce à la présence de trois niveaux de grès durcis par la latérite parmi les stratifications alluvionnaires horizontales peu résistantes. Dégagées mécaniquement par une simple érosion différentielle au cours du creusement de la vallée, ce ne sont que des terrasses apparentes, de fausses terrasses en somme, dont il faudrait se garder de tirer la moindre donnée concernant les stades de l'évolution fluviatile postérieurement au dépôt.

On peut ajouter d'ailleurs que le bassin versant du Rio Tocantins connaît, chaque année, une saison sèche suivie d'une saison des pluies. Et, à la fin de la saison des pluies, le niveau des eaux monte d'environ 10 m à Porto Nacional. Très caractéristiques de ce type de climat tropical continental, ces alternances saisonnières ont forcément été assez constantes et il aurait été difficile qu'un fleuve aux eaux tellement irrégulières ait pu modeler des terrasses d'altitude si définie. Pour ma part, je n'ai pu en observer.

Bien que le Rio Tocantins soit un fleuve lointain et mal connu, j'ai pensé qu'il était intéressant de signaler cet exemple particulièrement net, car il n'est sans doute pas unique, et l'on peut se demander si certaines des formes qu'on serait tenté ailleurs de prendre pour des terrasses ne seraient pas parfois dues seulement à un alluvionnement hétérogène antérieur, d'autant plus que les terrasses sont souvent constituées de cailloutis durs, qui risquent précisément d'avoir été dégagés mécaniquement de leur enveloppe friable au cours d'un creusement continu.

MÉTALLOGÉNIE — Un contrôle géologique très général des grands gisements stratiformes de plomb, zinc et cuivre : la structure « paléinsulaire ». Note (*) de M. Hubert Pélissonnier, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les reconstitutions paléogéographiques précises qui ont été faites sur l'environnement des grands gisements stratiformes dits « téléthermaux » de plomb, zinc et cuivre mettent très souvent en évidence une liaison entre la minéralisation et une structure géologique d'histoire complexe.

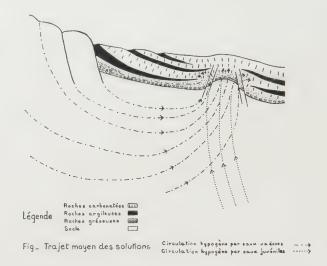
Description de la structure. — Cette structure se présente comme un bloc sans allongement préférentiel trop net, de dimensions relativement modestes (quelques kilomètres ou moins). Il s'agit d'un bombement très ancien du socle, probablement déterminé et délimité par des failles dès avant le dépôt de la couverture, de telle sorte qu'à un moment au moins de la transgression de la couverture sur le socle une *île* apparaisse dans le paysage paléogéographique. Les mouvements positifs de l'écorce continuent ensuite sur toute la surface de la structure, grâce au rejeu des failles bordières, failles « vivantes » au sens de Raguin (¹). Il en résulte sur toute la surface de la structure une sédimentation ralentie par rapport aux zones voisines. A chaque époque la couverture déjà déposée s'adapte à ces mouvements, soit en se ployant en forme de dôme, mais surtout grâce au prolongement des failles du socle dans la couverture.

Terminologie. — Dans le vocabulaire employé jusqu'à présent par les auteurs pour rendre compte d'une telle structure : dôme, horst, môle, haut-fond, seuil, etc., aucun terme ne fait ressortir tous les aspects de l'entité géologique mise en cause. Certains même, employés depuis long-temps par les géologues pour d'autres structures très précises, risquent de prêter à confusion. Aussi proposons-nous le terme de paléinsule, qui rappelle l'état d'île qu'a présenté la zone à un certain moment de son histoire. On rejoint là la locution anglo-saxonne de « buried hill ». Les observations suivantes justifient ce vocable.

Liaison entre la structure paléinsulaire et les minéralisations stratiformes importantes de plomb, zinc, cuivre. — On connaît de nombreux exemples de concentrations stratiformes de plomb, zinc et cuivre en relation directe avec de telles structures paléinsulaires : Citons aux États-Unis les gisements du Missouri Sud Oriental; en France, les gisements des Malines (Gard), de Pallières (Gard), de Saint-Sébastien d'Aigrefeuille (Gard), et plus généralement la plupart des concentrations de la bordure Sous-Cévenole, les indices de Melle (Deux-Sèvres); en Allemagne, le gisement de Meggen (Westphalie); au Maroc, le district de Touissit-Bou Becker, les indices de l'Anti-Atlas; en Rhodésie du Nord, les districts de N'kana et Mufulira, etc.

Souvent la minéralisation est centrée sur la structure paléinsulaire (Meggen) ou disposée en couronne sur le pourtour (Missouri, Malines, N'kana, Mufulira). Il semble qu'on soit en présence d'une loi très générale, susceptible de guider utilement les recherches minières.

Interprétation génétique. — Il s'agit d'expliquer par quel mécanisme la structure paléinsulaire permet la concentration des éléments métalliques. Notre schéma s'inspire des conceptions hydrothermalistes classiques, auxquelles nous appliquons les données de l'hydrogéologie. Pour nous, le phénomène essentiel est la détermination d'un trou dans la couverture argileuse imperméable à l'emplacement de la paléinsule : tout socle soumis à



une transgression est normalement recouvert par une nappe détritique grossière surmontée d'une nappe argileuse imperméable, le seul processus capable d'éviter la sédimentation argileuse terrigène fine étant la disparition complète par immersion du socle générateur des sédiments terrigènes fins; ceci se produit justement lorsque l'île s'enfonce dans la mer.

L'eau souterraine, mise en charge grâce au massif montagneux voisin, remonte vers la surface par le trou, point de passage obligatoire (fig.). Il y a donc concentration de l'eau porteuse des ions métalliques. La circulation est favorisée par la présence de failles bordières vivantes; par la structure en dôme qui rassemble les circulations ascendantes.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la localisation du dépôt métallifère sur la structure paléinsulaire ou dans son voisinage immédiat : détente (²) due à la remontée de solutions saturées après imprégnation dans le socle; présence d'horizons-magasins favorables à l'emplacement même de la structure paléinsulaire (calcaires construits, dolomies) (³).

En bref, la structure paléinsulaire concentre les solutions minéralisantes

grâce à sa forme en *dôme crevé*; on rejoint par là les idées de Bolze (4) qui a montré la liaison en Tunisie entre minéralisation plombo-zincifère et diapir, autre type de dôme crevé.

Dans le débat actuel de la métallogénie « syngénèse-épigénèse », relatif aux conditions mêmes du dépôt métallifère, notre interprétation, sans prendre parti, peut fournir une argumentation aux épigénétistes pour répondre aux critiques serrées des syngénétistes, comme celles de Bernard (r), concernant la localisation des minéralisations sur des aires paléogéographiques particulières.

Par contre, nous avons choisi entre les deux origines possibles pour la minéralisation : origine supergène par lessivage continental ou origine hypogène par lessivage souterrain. Notre schéma s'efforce de démontrer que le lien paléinsule-minéralisation peut s'expliquer par une origine hypogène dans le cadre de la métallogénie régénérée, tracé par Schneiderhöhn hypogène par circulation d'eaux vadoses), sans toutefois que la régénération nous paraisse absolument obligatoire (°). Dans le cas d'un lessivage continental, une circulation de surface devrait donner des dépôts distribués dans les cuvettes ou autour des cuvettes, répartis aussi bien sur le littoral principal qu'autour des îles ou hauts-fonds; le mécanisme concentrateur sur les paléinsules n'apparaît pas aussi nettement qu'avec l'hypothèse hypogène.

Conclusion. — D'un point de vue d'abord strictement métallogénique, il nous semble intéressant de retenir le soutien que peut apporter aux théories hydrothermales classiques la considération de la paléohydrologie, possible dans la mesure où les schémas paléogéographiques ont pu être suffisamment précisés: ainsi a-t-on pu concevoir un processus concentrateur qui explique la liaison paléinsule-minéralisation. Le mécanisme retenu, non sans analogie avec celui qui préside aux concentrations d'hydrocarbures, s'appuie sur la propriété des nappes artésiennes ascendantes de se rassembler vers les points hauts, dans les dômes; l'absence de couverture imperméable sur le bombement en dôme que constitue la structure paléinsulaire permet une circulation canalisée des eaux, circulation qui assure la concentration des ions métalliques.

Quoi qu'il en soit, la liaison entre les grosses concentrations de plomb, zinc, cuivre, et les structures paléinsulaires justifie l'emploi des méthodes géologiques dans la recherche des minerais métalliques, à l'instar de ce qui se pratique dans le compartiment pétrolier.

^(*) Séance du 9 mars 1959.

⁽¹⁾ Bull. Soc. Géol. Fr., 19, 19/19, p. /15-/26.

⁽²⁾ P. LAFFITTE, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2148.

⁽³⁾ J. BERTRANEU, Rev. Ind. Min., no spécial 1R, 1956, p. 59-63.

¹⁰⁹

(1) XIXe Congr. Géol. Int., Alger, 1952, Sect. XII, fasc. 12, p. 91-104.

(a) Thèse, Nancy, 1958.

(6) Nous n'écartons pas a priori les circulations d'eaux juvéniles.

(Laboratoire de Géologie appliquée, École des Mines, Paris.)

PÉDOLOGIE. — Nouvelle formule oroclimatique pour apprécier la dégradation spécifique des terres. Note de MM. Frédéric Fournier et Stéphane Henix, présentée par M. Raoul Combes.

On obtient de bonnes corrélations entre un facteur climatique $C=p^2/P$ et la dégradation spécifique des bassins fluviaux. En tenant compte des caractères orographiques de ceux-ci, exprimés par un coefficient, on peut établir une formule de régression tenant compte de ces deux facteurs et permettant de calculer la dégradation spécifique en tous les points du globe.

L'érosion du sol par l'eau intéresse plus ou moins toutes les régions du monde. Il est essentiel de disposer d'une méthode de comparaison générale pour prévoir l'importance relative de ce phénomène afin d'estimer l'urgence de la mise en œuvre des moyens de lutte et l'intérêt économique de celle-ci.

La mesure de l'érosion en parcelles expérimentales, qui constitue certainement la méthode la plus sûre, se présente tout d'abord comme extrêmement coûteuse. Ensuite, et surtout, les séries d'expériences mises en place dépendent de conditions locales qui ont souvent tendance à fausser l'action des facteurs dominant dans la région considérée.

Il faudrait donc multiplier ces installations dans des conditions variées de sols et de climats et y effectuer des mesures pendant plusieurs années pour en dégager les valeurs moyennes qui sont nécessaires pour répondre à la question.

Il importe en effet, pour atteindre notre but, d'avoir une idée de la situation moyenne. Nous nous sommes alors adressés aux transports solides effectués en suspension par les cours d'eau, exprimés en tonnes de terre entraînées annuellement par kilomètre carré de bassin. C'est la dégradation spécifique des bassins fluviaux.

On connaît actuellement environ 200 valeurs de dégradation spécifique à peu près sûres, réparties sur la surface du globe. Ces données sont insuffisantes pour apprécier la situation générale, mais elles rendent possible une tentative d'interpolation permettant d'étendre rationnellement ces données expérimentales à l'ensemble du globe.

Nous répondrons immédiatement à une objection. La dégradation spécifique des bassins fluviaux ne représente qu'une partie des éléments terreux entraînés par l'eau puisqu'elle ne tient pas compte du charriage et que, d'autre part, tous les éléments terreux arrachés n'atteignent pas le lit des fleuves, une partie se déposant en cours de route au bas des pentes. Nous avons jugé qu'on peut admettre une certaine proportionnalité entre la dégradation spécifique des bassins fluviaux et le poids total de terre arraché par l'érosion. Il est toujours possible, d'ailleurs, après avoir établi l'interpolation, de vérifier la valeur de cette hypothèse en comparant une carte de l'érosion établie à l'aide de ces données et des cartes établies d'après l'observation directe. La valeur de l'hypothèse sera prouvée par la coïncidence de ces deux documents.

C'est parmi les données climatiques que nous avons trouvé les éléments permettant l'interpolation des valeurs mesurant l'érosion. Après toute une série d'essais, nous avons constaté l'existence de corrélations linéaires entre le coefficient $C = p^2/P$ et la dégradation spécifique de grands bassins fluviaux (superficie supérieure à 2 000 km²). Dans cette formule, p représente la hauteur d'eau reçue par un bassin fluvial pendant le mois le plus pluvieux de l'année, P la hauteur des précipitations annuelles reçues par le bassin fluvial.

Si les précipitations sont également réparties sur les 12 mois de l'année, on constate que le coefficient C est égal à P/144. Si, au contraire, toutes les précipitations de l'année tombent en un seul mois, C = P. En considérant la répartition des pluies dans l'année on peut donc affecter le facteur P d'un coefficient variant de 1 à 1/144, ce coefficient exprimant un indice d'intensité des précipitations.

Les corrélations obtenues entre $C := p^2/P$) et D. S. (= dégradation spécifique) se traduisent par quatre droites dont les équations sont les suivantes :

D. S.
$$6, 14C$$
 $49,78$,
D. S. $27, 12C = 475, 4$,
D. S: $52, 49C$ $513, 21$,
D. S. $91,78C$ $737,62$.

Elles sont toutes très hautement significatives.

Si l'on étudie la distribution des points expérimentaux autour de ces droites, on constate qu'elle est liée non seulement au climat, mais aussi au relief des bassins fluviaux. Nous nous sommes alors attachés à trouver un moyen d'évaluer le modelé du relief des bassins fluviaux. Le coefficient orographique H²/S, obtenu en combinant la hauteur moyenne du relief H, exprimée en mètres (¹) et son coefficient de massivité H/S, S étant la surface du bassin en kilomètres carrés, s'est montré à l'expérience capable de fournir une mesure fidèle de ce facteur. Les valeurs de ce coefficient permettent

en effet de définir les types de bassins qui s'alignent autour de chaque droite de corrélation.

Nous avons alors tenté d'établir une corrélation générale entre toutes ces valeurs (DS, p^2/P , H^2/S). Toutefois, comme certaines des droites de corrélation reliant C à D. S. se situent à la suite l'une de l'autre, nous avons cherché à les remplacer par une seule courbe en utilisant le logarithme des valeurs, ce qui revenait à chercher une courbe d'accord d'allure parabolique. C'est pour cette raison que tout le calcul de la corrélation finale a été établi à l'aide de logarithmes. Celle-ci est un peu moins bonne que dans les cas précédents mais elle reste encore très hautement significative. L'équation générale de régression est la suivante :

log D. S. = 2,65 log
$$\frac{p^2}{P}$$
 + 0,46 log $\frac{H^2}{S}$ - 1,56.

Cette formule a été appliquée aux données de 104 bassins fluviaux de superficie supérieure à 2 000 km² (²). Cette dimension limite les possibilités de vérification. Nous disposons cependant d'une méthode permettant, à partir des mesures caractérisant la pluie et le relief, d'évaluer, en une région quelconque du globe, la dégradation spécifique des bassins fluviaux.

Nous verrons dans une prochaine publication l'accord existant entre les résultats ainsi calculés et les observations directes, qui montre qu'à l'échelle régionale la formule établie rend compte de la tendance à l'érosion. Ayant ainsi établi la validité de notre méthode de calcul, nous évaluerons les pertes subies annuellement par l'ensemble des terres émergées.

On peut être surpris de ne pas voir figurer ici le facteur végétation. Il ne faut pas oublier que le résultat a été obtenu à l'aide de corrélations. Il est assez vraisemblable que le coefficient climatique p^2/P intègre à la fois l'effet érosif des précipitations et l'influence de celles-ci sur le couvert végétal, qui commande également la sensibilité du milieu à l'érosion. Bien que ce point soit à vérifier, la qualité de l'accord obtenu conduit à penser que nous avons intégré dans notre calcul les principaux facteurs déterminant l'érosion.

(2) En utilisant des bassins plus petits, on tend à amplifier l'influence des facteurs locaux.

(Service de Pédologie de l'Office de la recherche scientifique et technique outre-mer.)

⁽¹) La hauteur moyenne d'un relief est la différence entre son altitude moyenne, calculée à l'aide de la courbe hypsographique, et son altitude minimum.

CYTOLOGIE. — Action des auxines sur la structure du noyau quiescent. Note (*) de M. Maurice Hocquette, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons attribué, en 1931, à la présence d'auxines, des modifications nucléaires, notamment une augmentation de volume, observées dans l'axe hypocotylé de *Phaseolus* au voisinage des radicelles en formation. Plus récemment, Skoog (¹) a signalé un changement rapide dans les noyaux du sommet des bourgeons latéraux quand l'inhibition est suspendue : « ...ils se contractent et deviennent plus foncés » et il reconnaît « qu'il est tentant d'associer ce changement au déclenchement d'une nouvelle activité enzymatique produite par l'auxine ou par un précurseur ».

Dans les conditions physiologiques qui ont déjà été exposées — jeûne suivi d'une régénération en présence de glucides et d'autres substances nous avons, précédemment encore (1955), examiné l'action de l'acide β-indolacétique sur des axes hypocotylés de courge et de radis. Nous avons constaté une stricte localisation, qui s'oppose à une dispersion dans les noyaux quiescents non soumis à l'hétéroauxine, de la substance chromophile en des masses eu-chromocentriques en nombre qui ne dépasse jamais 2n. Elles s'allongent et certaines prennent l'allure des courts et épais filaments qui naissent au commencement de la prophase par chromatisation progressive de part et d'autre de la région médiane d'un chromosome. Dans les noyaux d'Allium Cepa (1956) l'hétéroauxine et d'autres auxines font s'accentuer des travées du réseau, en leur donnant l'aspect de bandelettes, et accroître la masse des chromocentres. Par conséquent, les auxines confèrent aux noyaux quiescents l'apparence interphasique et même celle qui annoncerait une prophase. Toutefois, par diverses expériences, nous avons montré que ces figures ne sont pas prémonitoires d'une caryocinèse, mais l'indice à la fois d'une importante activité trophique des cellules et de l'intervention des auxines. Celles-ci apparaissent ainsi comme des agents de concentration des acides désoxyribonucléiques - elles sont dans les régions supra-méristématiques des « retardateurs » de catachromase — dans l'enchylème nucléaire et comme des déterminants, suivant leur quantité, du degré de rassemblement ou de dispersion de ces acides. Un novau quiescent possède un rôle trophique au plus haut point qu'il acquiert progressivement au fur et à mesure que la cellule s'éloigne du méristème et se différencie. En même temps, le noyau perd la possibilité de se diviser parce que, semble-t-il, il échappe, partiellement, entre autres actions à celle des auxines. Dégagé presque complètement de leur influence, un novau quiescent devient très « malléable » et sa structure, comme nous l'avons aussi établi, suit les fluctuations de la physiologie

cellulaire, et avec une telle correspondance qu'elle permet d'apprécier l'intensité du métabolisme. Les noyaux de l'axe hypocotylé (maïs, radis, pois, haricot, courge) possèdent une extrême possibilité de transformation.

Nous avons effectué, en collaboration avec M^{me} Jeannine Guyon, à la lumière d'une part, à l'obscurité d'autre part, une série d'expériences avec des axes hypocotylés de *Phaseolus* auxquels on avait laissé soudés seulement ou la radicule, ou la gemmule, ou un cotylédon, à la fois un cotylédon et la radicule ou un cotylédon et la gemmule. Après un temps déterminé selon nos études antérieures, nous avons examiné les cellules de l'écorce de l'axe hypocotylé.

A la lumière, le rapport N/P est sensiblement le même dans tous les cas (0,2 à 0,3). Le rapport N/P, à l'obscurité, est nettement faible (0,1) quand à l'axe tient un cotylédon seulement; il s'élève quand, en même temps qu'un cotylédon, la gemmule est restée en place (0,13 à 0,15), et atteint 0,2 à 0,3 pour les autres expériences.

Les amas chromatiques sont toujours pour un même essai plus volumineux et moins nombreux à l'obscurité qu'à la lumière, plus localisés à la limite nucléo-cytoplasmique (situation habituelle des eu-chromocentres) quand la gemmule existe.

La présence d'un cotylédon provoque donc une diminution relative et quelquefois importante du volume du noyau quiescent de l'axe hypocotylé. Elle est extrême à l'obscurité avec le cotylédon seul (diamètre moyen, 9μ); avec la gemmule en plus, le noyau est beaucoup moins réduit (diamètre moyen, 18μ) et avec la radicule (axe, radicule, cotylédon) il a des dimensions plus élevées (diamètre moyen, 22μ) que dans un axe ne portant que la gemmule (diamètre moyen, 15μ) ou que la radicule (diamètre moyen, $14,5 \mu$).

De toutes ces constatations il semble qu'on puisse considérer qu'au début de l'expérience il existe dans un axe hypocotylé une certaine quantité de substances, non renouvelable puisque les régions productrices sont supprimées, qui baisse à la lumière mais qui maintient le métabolisme cellulaire à un certain niveau et le volume du noyau quiescent dans certaines limites. Si la structure de ce noyau ne paraît pas être influencée par la radicule elle est, en revanche, légèrement modifiée par la gemmule et se rapproche de celle d'un noyau interphasique (amas chromatiques dont le nombre est proche de 2n et localisés à la limite nucléo-cytoplasmique).

Des corps produits par le cotylédon agissant sur l'axe hypocotylé privé de radicule et de gemmule ralentissent beaucoup le métabolisme, surtout à l'obscurité et provoquent une réduction considérable du volume nucléaire. La présence de la gemmule diminue déjà cette action, elle est à peu près complètement supprimée par la radicule aussi bien à la lumière qu'à

l'obscurité et le N/P devient identique à celui des axes sans cotylédon mais avec ou la radicule ou la gemmule.

Si l'on admet que les composés auxiniques naissent dans les cotylédons, on peut en déduire que dans les processus décrits ce sont eux qui interviennent. Ils deviennent inhibiteurs (axe hypocotylé et cotylédon) quand ils s'accumulent dans l'axe hypocotylé en raison de leur non-utilisation rapide par les méristèmes; ils sont, et toujours jusqu'au même seuil — évalué par le volume nucléaire et le N/P —, détruits à la lumière dans toutes les expériences; ils sont utilisés ou transformés par la gemmule et ils déclenchent alors rapidement la formation de racines sur l'axe, à l'inverse de la radicule qui les accapare (formation tardive de radicelles sur l'axe) au point d'amener les cellules de l'axe hypocotylé dans le même état que celles d'un axe isolé ou seulement avec la radicule ou la gemmule. Celle-ci doit modifier ces substances — un précurseur? — puisque c'est seulement quand elle est présente que les noyaux commencent à s'organiser comme des noyaux interphasiques.

Quoi qu'il en soit, la morphologie et la structure d'un noyau quiescent sont soumises à l'influence des auxines. Dans les organes qui s'en appauvrissent les noyaux acquièrent, comme nous l'avons montré dans des Notes précédentes, une grande souplesse de réaction aux variations du métabolisme qui impose leur aspect.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(4) F. Skoog, Brookhaven Symposia in Biology. Abnormal and pathological plant growth, 3-5 août 1953.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur un d-xyloside flavonique de Mollugo nudicaulis Lamk. (Aizoacées). Note de M. Antoine Sosa, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les hétérosides du $Mollugo\ nudicaulis\ il$ existe un flavonoloside en $C_{22}H_{20}O_{12}$, isolé pour la première fois à l'état cristallisé. Il est constitué d'une molécule de d-xylose et d'une molécule d'un polyhydroxy-méthoxyléflavonol dont le cycle latérale possède un groupe OH en 4′. L'acide issu de la dégradation alcaline de l'aglycone a été identifié à l'acide p-hydroxybenzoïque.

Le Mollugo nudicaulis Lamk. (aizoacées) est une plante annuelle, très amère, d'intérêt thérapeutique et qui pousse à Madagascar, à côté de Tananarive et de Fiadana. R. Westling y signale en 1918 des sels minéraux, des traces de tanins, un acide non déterminé et une substance glucosidique qu'il ne décrit pas (¹).

L'absence d'autres données chimiques nous a incité à entreprendre l'étude de cette plante.

Il y a quelques années, avec M. Pierre Boiteau nous avions mis en évidence par la méthode de Bourquelot et Bridel appliquée à l'extrait alcoolique du *Mollugo* des glucides réducteurs et hydrolysables par l'invertine et par l'émulsine. J'ai repris ce travail par la suite et à l'aide de la chromatographie sur papier et sur colonne, en utilisant des solvants variés j'ai isolé entre autres le flavonoloside qui, avec ses produits d'hydrolyse, fait l'objet de cette Note préliminaire.

Isolement du flavonoloside. — Nous sommes parti de la plante entière desséchée spontanément; au moment du traitement elle renfermait 20 % d'eau. I kg de ce matériel est épuisé par l'éthanol bouillant, à reflux. L'extrait concentré est précipité par une solution aqueuse de sous-acétate de plomb. On sépare sur büchner le précipité plombique formé, on lave, essore et sèche sous vide. Il est ensuite extrait par le méthanol bouillant. Cet extrait méthanolique est débarrassé, après concentration, de l'excès de plomb à l'aide de SH₂: il abandonne d'abord une substance incolore, très amère, de nature glucosidique (dont nous parlerons dans une prochaine publication), puis dans les eaux mères un composé flavonique jaune, tous les deux cristallisés.

Purification. — On purifie le flavonoïde par chromatographie de sa solution acétonique sur colonne de silicate de magnésium puis élution avec de l'acétate d'éthyle saturé d'eau ou bien par le méthanol + 15 % d'eau. Les fractions fondant au bloc à 217-220° sont réunies et cristallisées plusieurs fois dans l'acétone et dans l'éthanol hydratés. On sèche à 70° sous vide (0,05 mm Hg), sur P_2O_5 . Le produit anhydre reprend, par exposition à l'air pendant 15 mn environ 0,2 % d'eau par minute. De 1 kg de plante sèche nous avons obtenu 0,36 g d'hétéroside pur.

Propriétés physiques. — Cristaux jaunes fondant au bloc de Maquenne à 225° (méthode de la fusion instantanée); la fusion est moins nette au tube capillaire (décomposition). Il est lévogyre : $[\alpha]_0^{20}$ — 87° dans la pyridine (c=3,6).

Réactions colorées. — Ce sont les mêmes que celles données par l'aglycone (voir plus loin).

Hydrolyse du flavonoloside. — Elle a été effectuée au bain-marie bouillant avec de l'acide sulfurique 1,7 N, pendant 2 h. Après dissolution, l'aglycone commence à se déposer au bout de quelques minutes. Par refroidissement l'aglycone flavonolique se dépose sous forme de gelée. Séparé, lavé, essoré sur büchner il est finalement desséché sur P₂O₅, sous vide poussé : son poids représente 68,6 % de l'hétéroside.

Sucre. — Dans le filtrat neutralisé par CO_3 Ba on a dosé le sucre réducteur formé par la microméthode de Somogyi-Nelson : 30-31,4 % exprimé en d-xylose. La solution est, après hydrolyse, faiblement dextrogyre : $[\alpha]_0 + 17$ à $+22^\circ$.

Caractérisation: le sucre donne la réaction rouge de Bial. Par chromatographie sur papier il donne une seule tache correspondant au d-xylose, avec le même R_f que la substance de référence dans les cinq systèmes de solvants étudiés: isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7:1:2); acétate d'éthyle/pyridine/eau (2:1:2); n-butanol/acide acétique/eau (4:1:5); n-butanol saturé d'eau; alcool amylique saturé d'eau. La phénylosazone fond à 167-168° (bloc): pas d'abaissement dans le point de fusion du mélange avec l'osazone du d-xylose. Le sucre est donc bien le d-xylose.

Analyse: C₂₂H₂₆O₁₂, calculé %, C 54,77; H 5,43; d-xylose 31,1; aglycone 72,6; trouvé %, C 54,64-54,86; H 5,60-5,54; d-xylose 30-31,4; aglycone 71,3. Par acétylation pyridinée on dose 28 % d'OH acétylables: le dérivé acétylé récupéré de ce dosage fond après recristallisation à 159° (bloc).

Aglycone. — Elle est purifiée par cristallisations répétées dans le méthanol et l'acétone hydratés. Cristaux jaunes, F 286° au tube capillaire (corr., déc.).

Réactions colorées. — Il s'agit des réactions typiques des composés flavoniques : couleur jaune vif avec la soude méthylalcoolique N/100, rouge avec HCl + Mg, violet avec FeCl₃. L'aglycone se comporte comme un flavonol (ayant un OH libre en 5) dans les réactions citroborique de Wilson et oxaloborique de Tauböck : jaune vert fluorescent. En outre, le dérivé méthylique de l'aglycone issu de l'hydrolyse du méthylflavonoside (voir plus loin) quoique présentant une réaction au HCl + Mg positive, n'en donne aucune avec FeCl₃, ce qui montrerait que la liaison osidique a bien lieu en position 3. La réaction des flavononols est négative.

Chromatographie sur papier. — Les R_f de l'aglycone et du glucoside ont été déterminés : 0,70 pour le flavonol dans le système n-butanol/acide acétique/eau (4:1:5) et 0,61 dans l'isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7:1:2). Le R_f du flavonoloside dans ce dernier mélange est 0,74.

Spectres d'absorption. — Dans l'ultraviolet les spectres du glucoside et de l'aglycone, dans l'éthanol, sont superposables. Ils offrent entre λ 210 et 420 mμ, trois maximums situés à 226, 269 et environ 340 mμ, et deux minimums à 249 et 280 mμ. L'addition de AlCl₃ provoque dans le spectre de l'aglycone un déplacement du premier maximum vers 230 mμ, l'apparition de deux nouveaux maximums à 274 et 303 mμ et de trois minimums à 254, 260 et 313 mμ. L'action de NaOH 0,05 N a également été étudiée. Dans l'infrarouge le spectre de l'aglycone et celui de l'hétéroside sont très semblables en suspension dans le nujol.

Analyse: C₁₇ H₁₈ O₈, calculé %, C 58,28; H 5,18; trouvé %, C 58,57-58,56; H 5,06-5,19. L'aglycone est insoluble dans le camphre (méthode de Rast) et dans l'anisole (hydrogène mobile). Par acétylation pyridinée on dose 20 % d'OH [= 4 (OH)]. Dérivé acétylé: F 139° (bloc).

Équation d'hydrolyse :

 $C_{22}H_{26}O_{12} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{17}H_{18}O_7.$

Méthylation de l'hétéroside. — Cette opération a été réalisée par le sulfate diméthylique dans l'acétone anhydre en présence de K₂CO₃: chauffage à reflux pendant 24 h. Le dérivé isolé donne la réaction au HCl + Mg mais non celle au FeCl₃. L'hydrolyse sulfurique du produit précédent donne le dérivé méthylique correspondant du flavonol: F 205° (bloc).

Dégradations diverses de l'aglycone. — Afin de connaître la structure du flavonol nous avons scindé la molécule par trois méthodes différentes : la fusion alcaline, le dédoublement par la potasse alcoolique 1,7 N au bain-marie et l'oxydation par H₂O₂ en milieu alcalin à froid. Par la première et la dernière méthode nous avons obtenu un acide qui, à la chromatographie sur papier se comporte d'une façon analogue à l'acide p-hydroxybenzoïque; solvants : m-crésol/acide acétique/eau (50:2:48), n-butanol/NH₄OH 1,5N; révélateurs : acide sulfanilique diazoté et réactif de Barton. Poids moléculaire : 141 (tr.), 138,1 (calc.). Tout comme l'acide p-hydroxybenzoïque il possède dans l'ultraviolet un seul maximum à 553 mμ (ε15 800) et un minimum à 225 mμ. D'ailleurs le point de fusion de cet acide (208-210°) et celui de l'acide p-hydroxybenzoïque sont très proches : le point de fusion du mélangé n'est pas abaissé (bloc). La réaction au FeCl₃ est identique (jaune doré).

Quant au *phénol* de la molécule flavonolique, nous l'avons isolé à l'état cristallisé par la méthode à la potasse alcoolique 1,7 N; il fond à 107° au bloc. Nous n'avons pas eu suffisamment de substance pour l'étudier et n'avons pu jusqu'à présent l'identifier, mais il doit renfermer au moins un groupe méthoxyle car l'aglycone en possédait déjà un à l'origine.

(1) R. Westling, Svensk Farmaceutisk Tiddskrift, n^{os} 24-25, 1918, p. 403 et 421.

(C. N. R. S., Laboratoire de Génétique formelle, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ENTOMOLOGIE. — Sur la biologie d'Enoicyla pusilla Burmeister (Trichoptère-Limnophilidæ). Note de M^{11e} Simone Kelner-Pillault, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Enoicyla pusilla Burm. est le seul Trichoptère de France entièrement adapté à la vie terrestre. Sa larve signalée comme habitant les mousses, a été récoltée au cours des années 1957-1958 dans les terreaux de plusieurs cavités de châtaigniers, de deux stations de Dordogne : Tayac à 1 km au Nord des Eyzies, Meyral à 5 km au Sud du même lieu. Ces deux stations

sont sur des plateaux, respectivement distantes de tout point d'eau, d'un et de 5 km, ce qui confirme les conditions d'habitat mentionnées par divers auteurs [Burmeister (4), Lestage (2), Berland et Mosely (3), Bourgogne, Dorier (4)]. Lestage et Dorier ont tenté l'élevage des larves sans pouvoir obtenir la sortie des adultes. Le 12 septembre 1958 dans les cinq premiers centimètres de terreau d'une cavité située au niveau du sol se trouvaient 44 larves actives traînant leur fourreau derrière elles. Ce matériel m'a permis d'étudier au laboratoire, la nymphose, la sortie des adultes, l'accouplement, la ponte, l'incubation et l'éclosion des jeunes. Tous les fourreaux étaient de même dimension : 8 mm de long, 2,5 mm de diamètre antérieur, 1,5 mm de diamètre postérieur. Ils sont arqués, recouverts extérieurement de menus grains de sable rarement mêlés de quelques fragments végétaux. A l'intérieur, ils sont tapissés d'une couche de soie parfaitement lisse. Toutes les larves conservées à 15°C en atmosphère saturée ont commencé par clore leur fourreau à l'arrière par un opercule de soie, puis elles se sont enfouies de 2 à 4 cm dans le terreau. Elles ont alors achevé de transformer l'étui larvaire en un abri nymphal en construisant l'opercule antérieur. Ainsi isolée, la larve reste encore pendant 2 jours capable de mouvement, puis elle s'immobilise durant le même temps (prénymphose). La capsule céphalique de la prénymphe pâlit, puis se fend en croix pour livrer passage à une nymphe tout blanche qui refoule la dépouille larvaire vers l'opercule postérieur. Pendant 26 à 30 jours la nymphe reste immobile, la face dorsale étroitement appliquée contre la ligne de plus grande courbure du fourreau, les appendices plaqués contre la face ventrale. Les masses oculaires et les deux peignes chitinisés des premiers tergites abdominaux se pigmentent d'abord. Les soies céphaliques, puis les fourreaux alaires brunissent quelques jours seulement avant la sortie de l'adulte.

Au laboratoire les débuts de nymphose se sont étalés du 25 septembre au 8 octobre. La durée de la période nymphale a été de 30 jours environ. Les sorties d'adultes ont eu lieu du 23 octobre au 17 novembre.

Dans tous les cas observés les fourreaux vides ont été retrouvés à plusieurs centimètres de profondeur dans le terreau, l'opercule antérieur partiellement détaché souvent rabattu vers l'intérieur. Au contraire, je n'ai jamais trouvé la dépouille nymphale au contact du fourreau et dans bien des cas je l'ai vu, la tête et le thorax émergeant au-dessus du terreau. Ces observations montrent que non seulement la nymphe chemine jusqu'à la sortie du fourreau comme l'a écrit Thienemann, mais aussi dans le terreau jusqu'à la surface où l'adulte se libère. Ce comportement rappelle celui d'autres Limnophilidæ dont les nymphes aquatiques gagnent la surface de l'eau, se fixent à un support puis libèrent l'adulte, laissant la dépouille nymphale accrochée au support comme Enoicyla laisse la sienne à demi-

engagée dans le terreau. La période d'émergence des adultes, au laboratoire, correspond à celle indiquée par les auteurs antérieurs. La répartition des sexes a été la suivante : 4 \circlearrowleft et 1 \circlearrowleft en octobre, 10 \circlearrowleft et 5 \circlearrowleft en novembre.

La longévité des adultes varie de 2 à 17 jours; elle est plus grande chez les \circlearrowleft (9 à 10 jours en moyenne) que chez les \circlearrowleft (4 à 5 jours seulement).

Aucune attirance sexuelle n'a été observée. L'accouplement a été obtenu in vitro sur les brins de mousses toujours au début d'après-midi (de 13 à 16 h). Le of ailé s'approche de la femelle aptère souvent par de courts vols, parfois en marchant.

Pendant la copulation qui est brusque et dure environ I h; les deux individus sont placés more-canem, le \circlearrowleft pouvant traîner la \circlearrowleft à sa suite. Après la séparation le \circlearrowleft peut survivre plusieurs jours et la \circlearrowleft commence

immédiatement sa ponte.

La durée d'émission des œufs varie avec les conditions de milieu. En air humide elle est brève (1 h), en atmosphère relativement sèche (humidité relative = 60 ou 70) elle se prolonge pendant toute une journée; la \mathcal{P} peut alors demeurer liée à sa ponte par un cône de mucilage privé d'œufs dont on parvient à la séparer en humectant légèrement. Elle peut survivre encore 2 ou 3 jours.

Les œufs sont généralement émis en une seule fois, mais si la ponte est interrompue elle reprend sur la masse initiale. La masse unique de 40 à 50 œufs est enrobée de mucilage qui la rend faiblement adhérente au support. Les œufs sont disposés en plusieurs couches sans orientation déterminée. Au laboratoire à 150 en atmosphère saturée, l'incubation a duré 30 jours en moyenne. Au cours du développement embryonnaire la masse mucilagineuse qui enrobe les œufs, régresse même si les conditions optimales d'humidité sont maintenues; peut-être les embryons s'en nourrissent-ils?

Pendant l'éclosion, le jeune balance continuellement l'abdomen d'avant en arrière et cisaille des mandibules alors que la tête reste encore enclose dans l'œuf. L'abdomen, premier dégagé, reste longtemps pâle; la tête au contraire devient presque noire alors qu'elle est encore dans l'œuf. La sortie des jeunes, diurne le plus souvent, s'effectue vite et bien si l'humidité ambiante est maximum mais dès qu'un dessèchement relatif survient, la larve reste engluée dans le mucilage. Ceci laisse à penser que dans la nature, la sortie des jeunes a lieu à la faveur d'une pluie. Dès son éclosion la jeune larve très active chemine, maladroitement mais rapidement. Peu de temps après, elle commence la construction d'un fourreau irrégulier, rudimentaire, toujours plus court qu'elle, parfois réduit à un anneau. Au cours de ses déplacements, elle le maintient verticalement en redressant l'abdomen et jamais ne le traîne comme le font les larves des stades suivants.

Au laboratoire les éclosions ont eu lieu en janvier, mais il est probable que dans les conditions naturelles les froids hivernaux interrompent le développement embryonnaire qui ne reprend qu'au premier printemps.

Ces données expérimentales permettent d'affirmer que si la larve d'Enoicyla pusilla Burm. se rencontre sur les troncs moussus elle les quitte avant la nymphose, s'enfonce à quelques centimètres dans le terreau et obture son fourreau aux deux extrémités pour le transformer en abri nymphal. La nymphe chemine du fourreau jusqu'à la surface où l'adulte se libère. L'accouplement et la ponte ont lieu sur les mousses. Le développement embryonnaire et l'éclosion requièrent une humidité élevée. Ce Trichoptère qui vit loin de tout point d'eau est néanmoins incapable de supporter le dessèchement au cours des stades critiques de son cycle : nymphose, œuf, éclosion.

- (1) Burmeister, Handbuch der Entomologie, 1839, p. 931.
- (2) Lestage, Bull. et Ann. Soc. Ent. de Belgique, 73, 1933, p. 200-206.
- (3) BERLAND et Mosely, Ann. Soc. Ent. Fr., 105, 1936, p. 121.
- (1) Dorier, L'Entomologiste, 3, nº 1, 1947, p. 37-38.
- (5) Mosely, The British Caddies Flies, 1939, p. 105-106.
- (6) THIENEMANN, Zool. Jahrb. Abt. Syst., 22, 1905, p. 506.

(Station biologique des Eyzies, Dordogne, (Laboratoire d'Entomologie du Muséum national d'Histoire naturelle.)

EMBRYOLOGIE. — Action inductrice de l'extrait d'otocystes dans la différenciation en cartilage du mésenchyme otique de l'embryon de Poulet cultivé in vitro. Note de M. Jean A.-A. Benoit, présentée par M. Bobert Courrier.

L'apparition du cartilage otique résulte d'une action inductrice de l'otocyste sur le mésenchyme qui l'entoure. Un extrait d'otocystes a le même pouvoir sur le mésenchyme. On peut donc admettre que l'induction du cartilage s'effectue au moyen d'une substance diffusible.

L'épithélium auditif induit le cartilage de la capsule à partir du mésenchyme (¹). Y a-t-il passage d'une substance diffusible ou « organisine », de l'inducteur otique au réacteur mésenchymateux? Pour répondre à cette question, nous avons fait appel à des expériences de culture in vitro.

La méthode consiste à cultiver un fragment de mésenchyme céphalique sur un milieu auquel on a incorporé un extrait d'otocystes.

Le mésenchyme est prélevé, chez des embryons de 5 jours, soit en avant, soit en arrière de l'oreille, dorsalement par rapport à la veine cardinale antérieure.

L'extrait d'otocystes est obtenu par centrifugation d'un broyat de 150

à 200 otocystes de 5 jours. Le milieu de culture renferme de l'extrait d'embryons et du sérum de cheval en proportions doubles de celles du milieu mis au point par Ém. Wolff (²).

Les tableaux ci-après résument les résultats obtenus au bout de 12 jours de culture, sauf pour la série 20, qui a été cultivée pendant 6 jours seulement.

TABLEAU I.

Séries.	Nombre d'explants expérimentaux.	Structure histologique.	Nombre de témoins.	Structure histologique.
	(2	+++		
13		-1 1		
	(I	0	3	0
4.7	1.3			
1/4			3	++
	(1	t "t		
16		+-	I	1
	(I	0	1	0
	(1	+-+		
18	\ldots $\begin{cases} 1\\3\\1 \end{cases}$	+	I	+-
	I	0	5	О
1.0	(3	+		
19	(3	0	6	0
		++	3	+
20			2	+
	,			

TABLEAU II.

Structure histologique.	Nombre d'e expérimen	xplants ntaux. de	Nombre e témoins.
Cartilage +++	5		
Précartilage évolué à cellules écartées ++	9		6
Précartilage jeune à cellules serrées +	7		4
Mésenchyme 0	4		15
Тотац	25		25

Les explants expérimentaux offrent une gamme de différenciations allant du précartilage jeune au cartilage typique. Quatre seulement n'ont pas évolué et sont restés à l'état de mésenchyme.

Parallèlement, les témoins atteignent au plus le stade de précartilage évolué. Le nombre des explants mésenchymateux est plus élevé.

Il existe donc une différence importante entre les deux groupes d'explants. La différenciation des explants cultivés sur le milieu renfermant de l'extrait d'otocystes est meilleure que celle des témoins.

Ces résultats appellent quelques commentaires. Le mésenchyme prélevé à 5 jours d'incubation a déjà subi un certain degré d'induction de la part de l'épithélium auditif. On assiste à un début d'autodifférenciation des témoins. Il n'est pas possible d'explanter du mésenchyme plus jeune qui

se disperse rapidement en culture. D'autre part, l'extrait d'otocystes, malgré sa concentration, ne saurait remplacer l'épithélium normal : certains insuccès sont démonstratifs à cet égard. L'extrait donne juste l'impulsion suffisante pour que les explants expérimentaux poursuivent une différenciation plus ou moins bonne, mais cependant meilleure que celle des témoins.

En conclusion, l'extrait d'otocystes de 5 jours renferme une substance diffusible induisant le mésenchyme otique du même âge à évoluer en cartilage.

- (1) JEAN A. A. BENOIT, C. R. Soc. Biol., 149, 1955, p. 998.
- (2) Ét. Wolff, Ém. Wolff, Bull. Biol., 86, 1952, p. 325-350.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

EMBRYOLOGIE. — Contribution à l'étude de l'action d'une température élevée d'incubation sur les canaux de Muller cultivés in vitro. Note de M^{11e} Berthe Salzgeber, présentée par M. Robert Courrier

Soumis *in vitro*, à une température de 41° et placés au contact de testicules, les canaux de Muller de l'embryon de poulet se maintiennent, soit entièrement, soit partiellement. Cet effet n'est pas dû à une insuffisance de sécrétion d'hormone mâle par le testicule; il s'agit d'une action directe de la température sur les canaux de Muller.

On sait que les canaux de Muller de l'embryon de poulet, présents dans les deux sexes jusqu'au 9e jour de l'incubation, régressent ultérieurement chez le mâle, entre le 10e et le 13e jour. Cette régression s'effectue sous l'action de l'hormone mâle, ainsi que l'ont démontré les travaux d'Ét. Wolff (¹), Y. Lutz-Ostertag (²) et D. Scheib-Pfleger (³).

Différents facteurs physiques appliqués à un stade précoce du développement empêchent la régression de ces canaux. Stoll (*) soumettant des embryons à l'action d'une température élevée, observe la persistance partielle ou totale des conduits mullériens. Le même résultat peut être obtenu en exposant les embryons à l'action des rayons X (*) ou à l'action des ultrasons [H. Lutz et Y. Lutz-Ostertag (*)]. Ces derniers auteurs, associant en culture des testicules avec des canaux irradiés aux ultrasons, montrent que l'effet s'exerce directement sur les canaux. C'est une enzyme protéolytique élaborée par le canal de l'embryon $\mathcal I$ et responsable de sa régression qui serait inactivée par les agents physiques.

Quel est l'effet d'une température élevée sur les canaux explantés in vitro? S'agit-il d'une action directe comme dans le cas des ultrasons ou d'une action indirecte due à une déficience du testicule?

Technique. — Des recherches antérieures ont montré que le stade d'intervention critique pour empêcher la régression des canaux de Muller se situe entre le 7° et le 10° jour de l'incubation, stades qui correspondent à ceux de la différenciation sexuelle. Les canaux de Muller isolés à un stade précoce, 7 jours à 7 jours et demi, sont cultivés pendant 2 à 3 jours sur le milieu standard d'Ét. Wolff et K. Haffen (7). Un certain nombre d'entre eux sont portés, durant ces 2 ou 3 jours, à une température de 41-42°, alors que les témoins continuent d'évoluer à la température d'incubation normale de 38°; les explants sont ensuite associés, en culture, à des testicules de poulet âgés de 10 à 11 jours, selon la technique utilisée par Ét. Wolff et Y. Lutz-Ostertag (8). On suit le sort de ces canaux placés au contact d'une ou de deux gonades, pendant une dizaine de jours.

Résultats. — Deux séries d'expériences ont été réalisées :

1º Les canaux, soumis à la température de 41º, sont placés au contact de testicules sains provenant d'embryons âgés de 10 à 11 jours;

2º Les canaux sains, prélevés au stade de 7 jours à 7 jours et demi, sont mis en parabiose avec des testicules préalablement exposés à une température élevée.

Dans la première série d'expériences, la plupart des canaux persistent entièrement ou partiellement.

Voici le tableau résumant ces expériences :

	Nombre de canaux					
Durée de l'action						
de la température	provenant	maintenus				
élevée (41°)	d'embryons o	partiellement				
sur les canaux.	présumés.	ou totalement.	régressés.			
3 jours	26	22	4			
2 jours	15	1.1	4			
ı jour	8	1	7			

Ainsi, sur 26 canaux, exposés pendant 3 jours à haute température, 22 sont maintenus et 4 régressent complètement. Mais, soumis à 41° pendant 24 h seulement, la plupart d'entre eux subissent une régression au contact des testicules.

A chaque canal porté à 41° correspond un canal témoin cultivé dans les mêmes conditions, mais à la température de 38°. Sur 49 canaux témoins explantés et associés aux testicules après 1, 2 ou 3 jours de culture, 34 régressent.

Macroscopiquement, les canaux maintenus se présentent sous l'aspect de vésicules transparentes plus ou moins développées. Dès le 5e jour de culture, certaines parties se nécrosent alors que d'autres se conservent, s'accroissent et s'hypertrophient. Les témoins, par contre, subissent une régression

progressive. Si des nodules persistent, ils sont généralement moins développés que ceux des canaux expérimentés.

L'étude histologique confirme l'évolution morphologique de ces organes. Les canaux, soumis à la température anormale de 41°, conservent des parties saines. Dans ces cas, un épithélium et un conjonctif circulaire de structure normale persistent, alors que chez les témoins, ces tissus se nécrosent rapidement. Le canal, exposé à 41°, présente néanmoins, à côté de nodules sains, des plages plus ou moins nécrosées. Ainsi, l'épithélium désorganisé renferme des noyaux pycnotiques; des débris cellulaires occupent la lumière du canal. Celui-ci est parfois réduit à une vésicule entourée d'un épithélium peu épais.

Dans la deuxième série d'expériences, qui concerne six cas, les testicules de 10 à 11 jours, portés à haute température et mis en parabiose avec des canaux issus d'embryons âgés de 7 jours à 7 jours et demi, agissent par leur sécrétion sur les canaux. Ceux-ci régressent dans tous les cas.

Conclusions. — De l'ensemble de ces observations, on peut conclure que la température élevée d'incubation agit directement sur les canaux mullériens cultivés in vitro. Même en présence d'un ou de deux testicules, les canaux sont conservés partiellement ou totalement. Ainsi la persistance des conduits n'est pas due à une insuffisance de sécrétion d'hormone of par le testicule, mais à l'inactivation par la haute température, d'une enzyme protéolytique élaborée dans les canaux. Les recherches confirment les résultats obtenus par H. Lutz et Y. Lutz-Ostertag, à l'aide des ultrasons.

- (1) C. R. Soc. Biol., 145, 1949, p. 1239.
- (2) Bull. Biol. Fr. Belg., 88, 1954, p. 333.
- (*) Bull. Biol. Fr. Belg., 89, 1955, p. 405.
- (4) Arch. Anat. Micr. et Morph. Exp., 37, 1948, p. 333.
- (*) C. R. Soc. Biol., 143, 1949, p. 532.
- (6) Arch. Anat. Micr. et Morph. Exp., 45, 1956, p. 218.
- (7) Comptes rendus, 234, 1952, p. 1396.
- (*) C. R. Assoc. Anat., 39, 1952, p. 214.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE. — Étude du contrôle de la ventilation par certains stimulus neurogéniques au cours de l'exercice musculaire chez l'Homme. Note de M. Pierre Dejours, M^{me} Jeanne Raynaud et M. Roland Flandrois, présentée par M. Léon Binet.

La ventilation augmente dès les premières secondes de l'exercice musculaire dynamique sans effort, phénomène désigné par le terme de « accrochage ventilatoire » (¹). Ce changement instantané de régime ventilatoire traduit la mise en jeu dès le début de l'exercice d'un stimulus d'origine nerveuse, qui a été attribué à une irradiation du cortex moteur sur les centres respiratoires (¹). Mais le fait que le même phénomène existe dans le cas de mobilisation passive des membres (²), jette quelque doute sur l'origine exclusivement cérébrale des stimulus ventilatoires au cours de l'exercice naturel.

On sait que l'importance de l'accrochage initial augmente avec la puissance de l'exercice (¹), (⁴). Ce travail est consacré à l'étude de la grandeur du contrôle ventilatoire exercé par des stimulus neurogéniques en fonction des facteurs, vitesse et force, de la puissance.

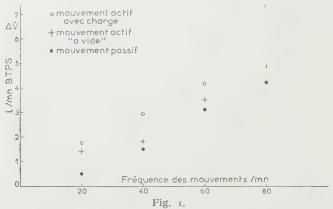


Fig. 1 (4 sujets, 8 expériences par sujet). Le sujet, allongé sur une table, les jambes pendantes, exécute un mouvement alternatif des jambes de la verticale à l'horizontale, à différentes fréquences. Dans le mouvement « actif avec charge », le sujet porte aux pieds des semelles de 1 kg; lors de la mobilisation passive, un aide entraı̂ne les jambes du sujet aux mêmes fréquences et amplitude que dans l'exercice actif. L'ordre d'exécution du mouvement est donné en cours d'inspiration et le mouvement dure pendant le cycle ventilatoire consécutif; le débit de ce cycle est comparé au débit moyen des cinq cycles de repos qui le précèdent $(\Delta \hat{\mathbf{V}})$.

Figure 1. — Le contrôle neurogénique au début de l'exercice, estimé par la mesure de l'accrochage :

a. augmente avec la vitesse du mouvement (changement de la fréquence du mouvement), aussi bien en mobilisation passive qu'active;

b. est plus grand dans l'exercice naturel qu'en mouvement passif; c. augmente avec la force développée.

L'augmentation du débit est essentiellement due à celle de la fréquence respiratoire.

Tableau I. — Cette relation entre la grandeur du contrôle neurogénique ventilatoire d'une part, et vitesse et force d'autre part, se retrouve sur le changement instantané de ventilation contemporain de l'arrêt des exercices (« décrochage ventilatoire »). Dans l'exercice volontaire avec charge, les valeurs de décrochage sont plus élevées que les valeurs d'accrochage (5). Tableau II. — La tension statique des muscles, volontaire ou passive,

ne provoque aucune augmentation ventilatoire instantanée (dans certaines expériences on observe une diminution de la ventilation). Un petit mou-

TABLEAU I.

	Accrochage	ventilatoire.	Décrochage ventilatoire.			
	Fréquence du r	mouvement (mm)	Fréquence du mouvement (mn)			
	30.	50.	30.	50.		
ΔV Actif « avec charge »		4,1	3,4	5,7		
ΔV Actif « à vide »		0,58 $3,5$	0,36	0,64 3,7		
ΔV Passif	0,30	0,47	0,37	0,39		
		0,32	0,32			

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans la légende de la figure 1, mais la fréquence de mouvement est de 30 ou de 50 par minute (4 sujets, 8 expériences par sujet). L'exercice dure 15 mn. A l'arrêt de l'exercice, le décrochage ventilatoire ($\Delta \dot{V}$ en l/mn BTPS) correspond à la différence entre le débit moyen des derniers cycles ventilatoires de la mobilisation et celui du permier cycle consécutif à l'arrêt. Les valeurs $\Delta \dot{V}$ sont affectées de leur erreur type.

TABLEAU II.

1. $\begin{cases} \vec{V} \dots \\ f \dots \end{cases}$	Repos. 6,0	Test. 5,9	Δ. —0,1 —0,7	σ_{Δ} . $0,23$ $0,7$	n. 18 -
$2. \left\{ egin{array}{ll} \mathring{\mathbf{V}} & \dots & \dots \\ f & \dots & \dots \end{array} \right.$	5,8 9,4	7,3 12,7	$+1,5 \\ +3,3$	o,24 o,6	- 81
$3. \left\{ \begin{array}{l} \dot{\mathbf{v}} \dots \dots \\ f \dots \dots \end{array} \right.$	7,8° 13,6	7,9 13,7	$+0,1 \\ +0,1$	0,33 $0,5$	20
	8,0 13,9	10,0 17,4	$^{+2,0}_{+3,5}$	0,24 0,5	20
$3. \left\{ \begin{array}{c} \mathring{\mathbf{y}} \\ f \\ \end{array} \right. $	9,4 12,3	8,6 10,6	-0.8 -1.7	0,54	20 -
$6. \left\{ \begin{array}{l} \dot{V} \dots \\ f \dots \end{array} \right.$	9,2 11,9	15,7 $17,1$	$^{+6,5}_{+5,2}$	$\substack{0,49\\0,5}$	20

Les méthodes de mesure sont les mêmes que celles décrites dans la légende de la figure $_1$, f est la fréquence respiratoire par minute, \mathring{V} le débit ventilatoire en 1/mn BTPS.

Colonnes 1 et 2 : le sujet est allongé, les jambes pendantes, les pieds sont fixés à des semelles qui peuvent tourner librement autour d'un pivot; un expérimentateur peut réaliser passivement un mouvement de dorsiflexion continue (tension passive continue, col. 1) ou de flexion-extension des pieds (tension passive alternative, col. 2) à la fréquence de 60 par minute.

Colonnes 3 et 4: Le sujet assis, ferme la main sans effort (contraction volontaire statique, col. 3) ou l'ouvre et la ferme à la fréquence de 60 par minute (contraction volontaire alternative, col. 4).

Colonnes 5 et 6 : Le sujet, debout se met sur la pointe des pieds (contraction volontaire statique, col. 5) ou exécute un mouvement de flexion-extension sur la pointe des pieds, à la fréquence de 60 par minute (contraction volontaire alternative, col. 6).

vement alternatif des doigts de la main entraîne une augmentation importante de la ventilation, alors que la tension continue des triceps suraux (position debout sur la pointe des pieds) ne provoque aucune réaction ventilatoire immédiate. D'ailleurs la figure 1 laissait supposer qu'un exercice statique, c'est-à-dire à vitesse nulle (fréquence = 0) ne s'accompagne d'aucun accrochage ventilatoire.

Conclusion. — La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire (3), fait jouer un rôle important à des stimulus neurogéniques qui sont liés à l'activité motrice et entraînent des changements instantanés de ventilation au début et à la fin de l'exercice.

D'après les données obtenues sur quelques sujets, au cours de l'exercice dynamique sans effort, le contrôle ventilatoire neurogénique augmente d'une part avec la vitesse des mouvements, d'autre part avec la force développée. Le contrôle ventilatoire d'origine proprioceptive, mis en jeu par la mobilisation passive, augmente également avec la vitesse de la mobilisation. Puisque dans l'exercice naturel volontaire la stimulation proprioceptive est peut-être plus intense que dans la simple mobilisation passive, il est possible que le contrôle ventilatoire neurogénique de l'exercice musculaire volontaire soit d'origine exclusivement proprioceptive.

- (1) A. Krogh et J. Lindhard, J. Physiol., 47, 1913, p. 112-136.
- (2) W. G. Harrison, J. A. Calhoun et T. R. Harrison, *Amer. J. Physiol.*, 100, 1932, p. 536-547.
- (3) P. Dejours, A. Teillac, Y. Labrousse et J. Raynaud, Rev. Franç. Et. Clin. Biol., 1, no 5, 1956, p. 504-517.
 - (4) E. Asmussen et M. Nielsen, Acta Physiol. Scand., 16, 1948, p. 270-285.
- (*) P. Dejours, J. Raynaud, C. L. Cuénod et Y. Labrousse, J. Physiol., 47, 1955, p. 155-159.

HISTOPHYSIOLOGIE. — Greffes d'ovaire chez le mâle en connexion avec le système sympathique génital (syngenesiogreffes). Note de MM. Roger Coujard et Marc Maillet, présentée par M. Christian Champy.

Les greffes d'ovaire chez le mâle castré ne produisent pas de corps jaunes typiques sans adjonction d'hormone hypophysaire. Les greffes faites chez le mâle castré à l'extrémité du canal déférant porteur de l'innervation sympathique spécifique sont tout à fait normales et produisent des corps jaunes. Elles sont réinnervées par le sympathique déférentiel.

L'évolution de greffes d'ovaires implantées chez le mâle normal ou castré a été étudiée par de nombreux auteurs (K. Sand, Lipschutz, Smelser, Bartschi et Ponse, Goodmann, Deanesley, Pfeiffer, Kempf, Aron et coll.), qui se sont préoccupés surtout des relations hypophyso-ovariennes. Si Athias (1923) et Pettinari (1928) signalent de nombreuses formations atrétiques ou kystiques, plus rares pour Voss, les résultats observés chez

le Cobaye (Lipschutz et Adamberg, 1925; Voss, 1925; W. Bartschi et Ponse, 1934), et chez le Rat (Moore, 1919; L. Goodmann, 1934; R. Deanesley, 1938) montrent que l'ovaire greffé au mâle normal ou castré ne présente pas de lutéinisation spontanée, contrairement à ce qui se passe dans l'ovaire greffé à la femelle castrée adulte (Long et Evans, 1921; Goodmann, 1934; Desclin, 1954). Li et Gardner (1947) ont observé des tumeurs de la granulosa de l'ovaire de souris greffé dans la rate et le pancréas du mâle castré, alors que J. H. Vivien n'a jamais trouvé de formations lutéiniques chez le mâle castré. E. T. Engle en 1928, Marvin et R. K. Mayer (1941) ont réussi à obtenir la lutéinisation des follicules développés dans une greffe ovarienne chez le mâle castré par action des hormones gonadotropes hypophysaires. Hohlweg (1934) a aussi obtenu des corps jaunes par injection d'æstrogènes à haute dose. La lutéinisation est également possible dans l'ovaire greffé dans la chambre antérieure de l'œil du rat castré (Goodmann, 1934) ou dans le rein du cobaye normal, après injection d'urine de femme enceinte (Bartschi et Ponse). Selon Kempf, l'accord est donc pratiquement général jusqu'ici pour admettre l'absence de corps jaunes spontanés dans les greffes d'ovaires chez le mâle castré.

Sans nous préoccuper davantage des hypothèses avancées par les divers auteurs pour expliquer ces résultats discordants, il nous est apparu que les implantations furent toujours pratiquées dans les régions les plus diverses sans se soucier des rapports de la gonade avec le système nerveux génital dont l'influence paraît capitale dans d'autres expériences (Coujard).

On peut penser que les connexions nerveuses ne paraissent pas indispensables en tout, puisque des follicules se développent dans des ovaires greffés n'importe où que la lutéinisation est constante dans la ratte, mais on remarquera que, dans ce cas, on ne trouve en général plus de follicules et que la lutéinisation dans la ratte est massive, donc assez particulière (¹).

Il y a, certes, très peu de nerfs dans les follicules, mais il y en a; on ne peut donc pas assurer que l'innervation est nécessaire à la maturation folliculaire qui est très rapide. Ce qui est indiscutable par contre, c'est l'existence de fibres nerveuses au contact des thèques et dans les images d'atrésie folliculaires.

Quoi qu'il en soit, les greffes d'ovaires faites jusqu'ici ne présentent pas la structure habituelle, avec follicules et corps jaunes.

Nous avons pratiqué des greffes d'ovaires de jeunes rattes adultes (de 120 à 140 g) au bout du canal déférent de frères de même portée pour essayer de connecter l'ovaire avec un système nerveux qui paraît hormonalement homologue bien que sexuellement différent.

La castration bilatérale a été pratiquée en sectionnant le déférent à égale distance de la prostate et du testicule au moment même de la greffe. La réduction de longueur du déférent ayant pour but d'éviter la migration

de l'ovaire qui ne permet pas l'évolution. L'ovaire est suturé au bout du déférent en passant un fil à travers la trompe, le canal déférent et le bout libre du pédicule vasculaire spermatique. En serrant le nœud, on amène au contact de l'ovaire le pédicule vasculaire et le canal déférent.

Après trois mois et demi, parfois moins, 6 semaines à 2 mois, nous avons pu constater qu'un des ovaires greffés, parfois les deux, présentaient des corps jaunes, quelquefois sans follicules, d'autres fois avec des follicules bien constitués, avec ovocytes apparemment en bon état. Pendant la durée de l'expérience, aucun facteur hormonal n'a été apporté du dehors. On pourrait se demander s'il ne s'agit pas seulement de survie des corps jaunes, mais dans ce cas, d'autres auteurs auraient déjà, après ce délai signalé des corps jaunes. Selon Kempf, le temps vérifié comme étant largement suffisant pour la reprise et la fonction du greffon est évalué à 5 semaines. Enfin, les corps jaunes sont jeunes et en bon état.

Dans les meilleures expériences, les ovaires sont parfaitement revascularisés et réinnervés et sont, en tous points semblables à ceux d'une femelle adulte normale. L'épithélium germinatif demeure fonctionnel; on trouve des follicules à divers stades et quatre ou cinq corps jaunes sans follicules inclus (2) bien vascularisés et d'apparence normale.

Ces faits, opposés aux résultats antérieurs, montrent :

1º que la lutéinisation de l'ovaire est possible chez le mâle sans intervention d'aucune hormone extérieure;

2º que le mâle receveur ne doit pas être obligatoirement castré à la naissance comme le pensait Pfeisser et qu'une castration même tardive ne semble pas nuire au fonctionnement hypophysaire qui, dans ce cas, est suffisant chez le mâle;

3º que la lutéinisation peut se produire spontanément hors de la ratte, ce qui est en désaccord avec les observations de Kempf.

Ces résultats ne nous permettent certes que de tirer des conclusions limitées. Toutefois, il nous semble avec Kempf que le mâle castré peut, par ses hormones, assurer la lutéinisation de l'ovaire, ce qu'il n'avait obtenu que dans les greffes spléniques pour des raisons d'ailleurs inexpliquées. La différence essentielle entre la greffe déférentielle et les autres, c'est qu'au bout du déférent, l'ovaire se trouve dans le territoire des neurones sensibles aux hormones sexuelles. Ce sympathique apparaît ici sexuellement neutre ce qui était déjà vraisemblable par le fait que l'action gonadotrope de l'hypophyse n'a pas de spécificité sexuelle. L'innervation spéciale joue le rôle d'un amplificateur qui fait défaut dans d'autres systèmes nerveux; de plus grandes quantités d'hormones sont alors vraisemblablement nécessaires pour agir sur le récepteur ovarien et déclencher la lutéinisation.

(1) Selon Vivien, follicules hémorragiques sans corps jaune chez la Souris.

(2) Ils ne sont cependant pas exceptionnels.

BIBLIOGRAPHIE.

K. Sand, Kjobenhavn, 1918. — Lipschutz, C. R. Soc. Biol., 141, 1927. — Lipschutz et Adamberg, C. R. Soc. Biol., 93, 1925; 102, 1929. — Lipschutz et Tiitso, C. R. Soc. Biol., 92, 1925. — G. K. Smelser, Physiological Zoologie, 6, 1933. — W. Bartschi et K. Ponse, Bull. Biol. France et Belgique, 58, n° 1, 1934. — L. Goodmann, Anat. rec., 1934. — R. Deanesley, Proc. Roy. Soc. London, B. 126, 1938. — C. A. Pfeiffer, Proc. Soc. Biol. and Med., 32, 1934 a; Endoc., 21, 1937; Endoc. Endoc

ENDOCRINOLOGIE. — Mesure, sur parabiontes, de l'inhibition hypophysaire produite par quelques réserpiques. Note de M^{me} Thérèse Feyel-Cabanes, présentée par M. Robert Courrier.

La réserpine s'oppose à l'augmentation de l'activité gonadotrope hypophysaire due à la castration. Cette inhibition paraît liée à la propriété neuro-dépressive du corps, elle n'existe pas après traitement à la 10-méthoxydéserpidine qui a perdu tout effet neuro-dépresseur. La réserpine ne s'oppose à l'actiondes gonadostimulines sur l'ovaire du partenaire intact dans la paire de rattes en parabiose.

Le test de la parabiose permet d'apprécier quantitativement l'augmentation de l'activité gonadotrope du sujet castré en mesurant le poids des ovaires du partenaire intact. On a démontré à maintes reprises que cette hypertrophie des gonades pouvait être inhibée par l'administration au sujet castré de stéroïdes sexuels. On a démontré également que ces stéroïdes ne franchissaient pas la barrière parabiotique.

Il nous a paru intéressant d'essayer de mesurer, à l'aide de ce test, l'action de quelques réserpiques sur l'activité gonadotrope du sujet castré, mais il importait tout d'abord de démontrer que l'alcaloïde injecté au sujet castré ne franchissait pas la barrière parabiotique et que l'effet mesuré sur les ovaires du partenaire entier correspondait bien à l'action du corps étudié sur l'hypophyse du sujet castré traité et non pas à une action directe sur les ovaires.

Nous avons donc été amenée à réaliser une double série d'expériences portant sur des paires de rats femelles, deux par deux de la même nichée, âgées de 30 jours, unies chirurgicalement selon la technique de Bunster et Meyer (1), un des partenaires étant castré le jour de l'union. Dans la première série, la réserpine était administrée au partenaire intact, dans la deuxième au partenaire castré.

1. Action de la réserpine administrée au sujet entier à la dose de 25 μg pour 100 g de rat par jour pendant 10 jours (²). — a. Ptose des paupières. — La réserpine provoque la ptose des paupières chez le Rat; dans cette expérience, c'est chez le sujet entier traité qu'on observe cette manifestation de l'activité neuro-dépressive de l'alcaloïde, le sujet castré a les yeux normalement ouverts.



b. Hypertrophie des ovaires :

	Poids de l'utérus u partenaire castré	Poids des ovaires du partenaire intact
Traitement.	(mg).	(mg).
Témoins	37 ± 3.8	148,2 ± 6,7
Sujet entier traité	$39,6 \pm 8,5$	$140,7 \pm 19$

Ces résultats montrent que la réserpine n'agit pas directement sur les ovaires et qu'elle ne s'oppose pas à l'action gonadostimulante des hormones hypophysaires du sujet castré; ils permettent de supposer que les modifications qui seront enregistrées dans le poids des ovaires du partenaire intact, après traitement du sujet castré, correspondront bien à une inhibition de l'augmentation de l'activité gonadotrope observée après castration.

2. Action de la réserpine et de quelques dérivés administrés

PENDANT 10 JOURS AU PARTENAIRE CASTRÉ (²). — Nous avons utilisé, outre la réserpine, trois dérivés obtenus par synthèse totale (³), (⁴) : la 6-méthylréserpine (R 738), la 10-chlorodéserpidine (R 616), la 10-méthoxydéserpidine (R 694). Les doses administrées ont été calculées de telle sorte que leur activité neuro-dépressive (⁵) soit approximativement égale, à l'exception de R 694 pour lequel une dose arbitraire a été choisie, ce corps ne possédant plus que la propriété hypotensive.

a. Ptose des paupières. — Le cliché ci-avant montre à l'évidence la différence entre le sujet castré traité avec R 738 et le sujet entier.

b. Hypertrophie des ovaires :

Traitement.	Dose en µg pour 100 g de poids corporel.		Poids des ovaires du sujet entier.	Inhibition hypophysaire (%).
		37 = 3,8	148.2 ± 6.7	
	25	49.8 ± 2.3	$65,5 \pm 7,6$	55
R 738	10	$43, 1 \pm 3, 8$	$53 \pm 14,1$	63
R 616	250	$47,4 \pm 10,7$	$48,4 \pm 14$	67
R 694	200	41 ± 3.8	$143,3 \pm 10,6$	3

Ces résultats montrent que la réserpine s'oppose à l'augmentation de l'activité gonadotrope hypophysaire induite par la castration; cette inhibition, appréciée avec le test de la parabiose est, pour les doses utilisées, de l'ordre de 50 %. Des essais pratiqués dans les mêmes conditions expérimentales avec quelques dérivés de la réserpine montrent que ce pouvoir d'inhibition paraît directement lié à la propriété neuro-dépressive; il est absent après traitement avec la 10-méthoxydéserpidine, corps pour lequel la propriété hypotensive subsiste seule.

- (1) E. Bunster et R. R. Meyer, Anal. Rec., 57, 1933, p. 339.
- (2) Les produits étudiés ont été administrés en injection sous-cutanée dans le solvant réserpine.
 - (3) L. Velluz et coll., Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 673.
 - (1) L. Velluz et coll., Comptes rendus, 247, 1958, p. 1746.
 - (5) L. Velluz et coll., Comptes rendus, 247, 1958, p. 1905.

HÉMATOLOGIE. — Modifications leucocytaires consécutives à l'injection intraveineuse de sulfate de protamine chez le Lapin. Note de M. Maurice Pietre et M^{me} Colette Pietre, présentée par M. René Fabre.

L'injection intraveineuse de protamine chez le Lapin se traduit, en dehors d'une leucopénie discrète suivie d'une leucocytose importante, par une chute significative du taux des granulocytes basophiles précèdant une réaction considérable en sens inverse. La basopénie est comparable à ce qui est observé avec les labrocytes, vis-à-vis desquels la protamine joue le rôle d'un libérateur d'histamine.

Dans une Note antérieure (4), nous avons rapporté l'effet de l'injection intraveineuse chez le Lapin d'un libérateur d'histamine à action rapide pour des doses de l'ordre du milligramme par kilogramme de poids corporel (2). On pouvait se demander quelles seraient les réactions sanguines consécutives à l'administration d'un produit comme le sulfate de protamine, réputé pour être également un libérateur d'histamine, mais susceptible de diffuser et d'agir différemment par suite de la valeur plus élevée de son poids moléculaire.

Un travail récent d'Ardoino (3) publié alors que le nôtre était en cours envisage cette question sous l'angle des altérations cellulaires sanguines sous l'influence de protéines basiques, en dehors de la libération possible d'histamine. Il conduit à relever l'existence d'une leucopénie modique et transitoire et d'une chute des granulocytes basophiles, rapportées l'une et l'autre à des modifications de répartition des éléments circulants. Notre expérimentation a été conduite avec des doses que nous avions fixées au départ plus importantes; par ailleurs, nous avons examiné le sang très tôt après l'injection et plus fréquemment ensuite. Tout en vérifiant la leucopénie et la basopénie, nous apportons des faits nouveaux concernant les réactions de l'organisme consécutives à ces perturbations primitives.

Le protocole expérimental suivi est celui déjà décrit antérieurement (¹). Quant à la dose de sulfate de protamine, des essais préliminaires nous ont montré qu'elle devait être considérablement plus forte qu'avec le composé 48/80 pour s'avérer effective; nous l'avons fixée à 300 mg par kilogramme de poids corporel. Les résultats sont indiqués sous forme du rapport existant entre les chiffres de numération obtenus au moment de la réaction maximale et ceux du départ, c'est-à-dire avant l'injection.

RÉSULTATS. — 1º Leucocytes totaux. — Entre 5 et 20 mn après l'injection se produit une leucopénie légère (maximum : 0,63; moyenne : 0,85) due surtout à une chute du nombre absolu des granulocytes amphophiles (maximum : 0,40; moyenne : 0,78). Elle est suivie dans les 2 h d'une leucocytose qui s'avère, elle, considérable (maximum : 8,40; moyenne : 4,46) et hautement significative (degré de probabilité P compris entre 0,01 et 0,001) par comparaison avec des animaux témoins recevant une injection de soluté isotonique de chlorure de sodium. Cette leucocytose est due plus à une décharge de granulocytes amphophiles (moyenne : 8,22) que de lymphocytes (moyenne : 3,12). Ces perturbations hématologiques disparaissent en un temps variable (quelques heures à trois jours).

2º Granulocytes basophiles. — La chute du taux absolu, en général précoce (quelques minutes), ne montre jamais la brutalité constatée chez certains animaux recevant du composé 48/80, mais affecte tous les indi-

vidus (maximum: 0,19; moyenne: 0,51; déviation standard: 0,30; erreur standard: 0,09). Cette basopénie est suivie d'une réaction compensatrice parfois considérable, conduisant en quelques heures à des chiffres dépassant de très loin ceux du départ (maximum: 10,2; moyenne: 4,44; déviation standard: 2,88; erreur standard: 0,91). Le retour à la normale a lieu sensiblement dans les 48 h.

Discussion. — L'injection de sulfate de protamine à la dose indiquée se traduit donc par un abaissement moyen du taux des granulocytes basophiles sensiblement identique à celui observé avec 2 mg de composé 48/80, ceci dans des délais semblables, phénomène auquel nous ne nous attendions pas. Malgré cette similitude de réponse hématologique, il apparaît que les réactions organiques avec la protamine sont plus atténuées : la vasodilatation auriculaire est toujours plus faible et nous n'avons pas noté de choc important chez nos 10 animaux, même au moment où le taux de granulocytes basophiles est minimal. On serait donc tenté de mettre hors de cause l'histamine, dont on soupconne le départ de ces cellules, si nous ne connaissions la résistance du lapin à ce composé, ou tout au moins aux produits susceptibles de le libérer dans l'organisme. Par ailleurs, si la basopénie survenant en même temps que la leucocytose permet de penser que le premier phénomène est bien spécifique, il faut remarquer que, pour une basopénie identique, la leucocytose et surtout la granulocytose amphophile sont beaucoup plus considérables après injection de protamine que de composé 48/80. Ces différences quantitatives, malgré leur importance, ne permettent cependant pas de dissocier les deux phénomènes étant donné notre manque de connaissances sur le mécanisme intime des leucocytoses provoquées. Enfin, les réactions obtenues avec les granulocytes basophiles, corroborées par l'existence dans le sang d'images de dégranulation après injection des deux produits, apportent un argument complémentaire aux vues selon lesquelles les granulocytes basophiles sont riches en histamine. Mais, à notre connaissance, le problème cytochimique de sa mise en évidence par une réaction spécifique n'a pas encore reçu, étant donné sa difficulté, de solution satisfaisante.

⁽¹⁾ M. Piette et Mme C. Piette, Comptes réndus, 248, 1959, p. 1049.

⁽²⁾ Polymère de condensation de la p-méthoxyphénéthyl-méthylamine avec l'aldéhyde formique (composé dit 48/80).

⁽³⁾ A. L. ARDOINO, Rev. Hem., 13, 1958, p. 311.

RADIOBIOLOGIE. — Modalités de la radiosynthèse de l'urée. Note de M. Jean Loiseleur, Miles Michèle Petit et Annie Clémentin, transmise par M. Antoine Lacassagne.

La synthèse de l'urée par l'action des rayonnements ionisants sur un mélange de chlorure de méthylène et d'ammoniaque peut être effectuée avec un rendement satisfaisant, en solution méthylique ou en milieu hydroalcoolique. Faisant appel à l'oxygène activé par le rayonnement, la radiosynthèse diminue en présence de certains accepteurs d'oxygène.

Comme il a été signalé (¹), un nouveau mode de synthèse de l'urée est obtenu par l'action de certains rayonnements (rayons X ou ultraviolets) sur une solution méthylique de chlorure de méthylène, d'ammoniaque et d'un catalyseur constitué par la m-phénylènediamine.

1. Cette radiosynthèse repose essentiellement sur l'activation de l'oxygène par le rayonnement

$$H_{2}C \underbrace{CI}_{CI} + \underbrace{H_{3}N}_{H_{3}N} + 2O^{--} \rightarrow O = C \underbrace{NH_{2}}_{NH_{2}} + H_{2}O.$$

Il en résulte que l'introduction d'un accepteur d'oxygène dans la solution irradiée diminue l'effet de l'irradiation. Voici le résultat obtenu par l'introduction d'hydroquinone dans le milieu irradié (tableau I):

CKS						
T	Δ.	RΙ	·E	A :	ŧΤ	- {

2 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11		
Poids d'hydroquinone		Poids
ajouté au milieu méthylique irradié	d'urée	radioformée
(mg).		(mg).
0		96,3
		62,8
300		38,2
500		20,6

La résorcine conduit à un résultat analogue.

2. La radiosynthèse s'effectue encore, quand on introduit, dans le milieu irradié, de l'eau en quantité compatible avec la stabilité du chlorure de méthylène. Il est à noter que le poids d'urée radioformée diminue légèrement à mesure que la concentration de l'eau augmente dans le milieu irradié (tableau II) :

TABLEAU II.

CH_2Cl_2 (ml)	4	4	4	4
NII, OII pure (ml)		0,25	. 0,25	0,25
m-phénylènediamine (mg)	150	150	150	150
CH ₃ OH (ml)		22	17	12
$\mathrm{H}_2\mathrm{O}\ (\mathrm{ml})$	5	10	. 15	20
Urée (mg)	116,8	113,1	108	106,9

Dans ces nouvelles conditions expérimentales, la présence de la m-phénylènediamine comme catalyseur est indispensable : en son absence, il n'apparaît aucune formation d'urée.

Dans ce milieu hydroalcoolique, la présence des accepteurs d'oxygène exerce un effet inhibiteur analogue à celui qu'elle manifeste en milieu organique (tableau III) :

TABLEAU III.

Poids d'hydroquinone ajouté au milieu hydroalcoolique irradié	Poids
ajoute au mineu ny aroateoonque irraate	d'urée radioformée
(mg).	(mg).
100	77.6
250,	17.5

Le rendement élevé obtenu, en l'absence d'accepteurs d'oxygène, dans cette radiosynthèse de l'urée, est à souligner.

(1) Comptes rendus, 240, 1955, p. 1026.

GÉNÉTIQUE. — Étude des chromosomes somatiques de neuf enfants mongoliens. Note de M. Jérôme Lejeune, M^{11e} Marthe Gautier et M. Raymond Turpin, présentée par M. Léon Binet.

La culture de fibroblastes de neuf enfants mongoliens révèle la présence de 47 chromosomes, le chromosome surnuméraire étant un petit télocentrique. L'hypothèse du déterminisme chromosomique du mongolisme est envisagée.

Chez neuf enfants mongoliens l'étude des mitoses de fibroblastes en culture récente (¹) nous a permis de constater régulièrement la présence de 47 chromosomes. Les observations faites dans ces neuf cas (cinq garçons et quatre filles) sont consignées dans le tableau ci-après.

Le nombre de cellules comptées dans chaque cas peut sembler relativement faible. Ceci tient au fait que seules ont été retenues dans ce tableau les images ne prêtant qu'à un minimum d'interprétation.

L'apparente variation du nombre chromosomique dans les cellules « douteuses », c'est-à-dire celles dont chaque chromosome ne peut être individualisé avec une absolue certitude est signalée par de nombreux auteurs (²). Ce phénomène ne nous semble pas correspondre à une réalité cytologique, mais réflète simplement les difficultés d'une technique délicate.

Il nous semble donc logique de préférer un petit nombre de dénombrements absolument certains (cellules « parfaites » du tableau) à une accumulation d'observations douteuses dont la variance statistique ne dépend que de l'imprécision des observations.

L'analyse de la garniture chromosomique des cellules « parfaites »

révèle chez les garçons mongoliens la présence de 6 petits télocentriques (au lieu de 5 chez l'Homme normal) et chez les filles mongoliennes de 5 petits télocentriques (au lieu de 4 chez la Femme normale).

Les cellules « parfaites » d'individus non-mongoliens, ne présentant jamais ces caractéristiques (¹), il nous semble légitime de conclure qu'il existe chez les mongoliens un petit chromosome télocentrique surnuméraire, rendant compte du chiffre anormal de 47.

Nombre de cellules examinées dans chaque cas.

			Cellules diploïdes						Cellules tétraploïdes		
		Cellule	es « doute	uses ».	Cellul	es « parfa	ites ».	Cellu	les « par	faites ».	
de	Nombre chromosomes	46.	47.	48.	46.	47.	48.	_	94.	-	_
	Mg 1	6	10	2	_	11		***	I	-	30
38,	Mg 2		2	I	-	9	-	_	_	-	12
Garçons,	Mg 3	_	I	I	_	7	-	-	2	_	11
Gan	Mg 4		3			1		~	-	name in	1
	Mg 5 (*)	_	-	_	_	8	-	-	man	-	8
	(Mg A	1	6	I	-	5	-		-	-	13
es.	Mg B	I	2	-		8		_		_	11
Filles.	Mg C	I	2	I	_	4	_	-	****	~	8
	Mg D	I	I	2	\rightarrow	4	-		_	_	8
		10	27	8		57			3		105

^(*) Cet enfant est issu d'une grossesse gémellaire. Son cojumau normal, examiné parallèlement possède 46 chromosomes dont 5 petits télocentriques.

Discussion. — Pour expliquer l'ensemble de ces observations, l'hypothèse de la non-disjonction lors de la méiose, d'une paire de petits télocentriques pourrait être envisagée. Comme on sait que chez la Drosophile la non-disjonction est fortement influencée par le vieillissement maternel, un tel mécanisme rendrait compte de l'accroissement de fréquence du mongolisme en fonction de l'âge avancé de la mère.

Il n'est cependant pas possible d'affirmer que le petit télocentrique surnuméraire soit certainement un chromosome normal et l'on ne peut écarter à l'heure actuelle la possibilité qu'il s'agisse d'un fragment résultant d'un autre type d'aberration.

(Chaire d'Hygiène et Clinique 11° Enfance, Institut de Progénèse, Paris.)

⁽¹⁾ J. LEJEUNE, M. GAUTIER et R. TURPIN, Comptes rendus, 248, 1959, p. 602.

⁽²⁾ P. A. JACOBS et J. A. STRONG, Nature, 183, 1959, p. 302-303.

PHARMACODYNAMIE. — Étude pharmacologique d'un nouveau curarimimétique à action brève. Note de MM. Jean Cheymol, René Giudicelli, Pierre Chabrier et Henry Najer, présentée par M. Léon Binet.

Le bis-iodométhylate de l'a-phényl a-pipéridino-acétate de β -diéthylamino-éthoxyéthyle (L. D. 2480,1) est un curarimimétique pur, non hypotenseur, à action immédiate et brève. Son index thérapeutique est environ dix fois plus favorable que celui de la d-tubocurarine.

Nous avons précédemment préparé un certain nombre de dichlorhydrates d'α-phényl α-tertioamino-acétates de β-tertioaminoéthoxyéthyle et étudié leurs propriétés spasmolytiques (¹).

Les bis-iodométhylates correspondants sont doués de propriétés curarisantes. Le plus actif d'entre eux : le bis-iodométhylate de l'α-phényl α-pipéridino-acétate de β-diéthylaminoéthoxyéthyle (L. D. 2480₁) (I) a fait l'objet d'une étude pharmacologique approfondie dont les résultats sont exposés dans cette Note.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

1. Toxicité. — La dose léthale 50 (DL 50) du L. D. 2480_d, administré en 1 mn à la souris blanche par injection intraveineuse, calculée selon Kaërber et Behrens est de 3,6 mg/kg. La mort des animaux se produit par arrêt respiratoire.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la DL 50 de la d-tubocurarine est de 0,15 mg/kg.

2. Activité curarisante. — a. Test de la chute de la tête du Lapin, selon la technique déjà décrite par J. Cheymol et E. Corteggiani (²) et par J. Cheymol (³). — On trouvera, dans le tableau ci-après, les résultats de l'étude comparative du L. D. 2480_d, et de la d-tubocurarine.

	Action curarisante sur le Lapin.						Souris.	Index
	Doses (mg/kg) provoquant			Rapport des doses entraînant				théra- peutique
	Chute tête.	Arrêt respi- ratoire.	Arrêt	Arrêt resp.	Arrêt card.	Arrêt card.	DL 50 I.V. (mg/kg).	(*).
L. D. 2480 ₍₁₎		1,42	1,79	4,5	5,7	1,2	3,6	0,086
d-tubocurarine	0,12	0,4	0,5	3, 3	4, I	I,2	0,15	0,8

(*) Nous admettons pour index thérapeutique le rapport

dose (mg/kg) provoquant la chute de la tête chez le Lapin (voie I. V.) D. L. 50 Souris voie I. V.

- b. Préparation nerf sciatique-tibial antérieur du Lapin (5). La dose de L. D. 2480, produisant la paralysie à 99 % du muscle tibial est comprise entre 400 et 600 μ g/kg. On note en outre :
 - une sensibilisation des animaux par répétition des injections;
- une curarisation s'installant rapidement et de durée relativement brève (intermédiaire entre celles de la succinyldicholine et de la *d*-tubocurarine);
- une addition des effets avec la *d*-tubocurarine (une curarisation faible est nettement augmentée par cette dernière);
- un antagonisme très net avec la néostigmine et l'édrophonium employés aux doses habituelles.
 - 3. Mécanisme de l'action neuromusculaire. Il a été déterminé :
- a. Sur la préparation nerf sciatique-tibial antérieur et soléaire du Chat (³). Le L. D. 2480_μ provoque la paralysie à 99 % du soléaire à une dose voisine de 700 μg/kg. L'effet est beaucoup plus marqué sur le soléaire que sur le tibial, et l'édrophonium s'oppose très nettement à la curarisation.
- b. Sur le Poussin entier (Buttle et Zaïmis) (*). Des doses de L. D. 2480_{\oplus} , supérieures à 100 μ g pour 100 g provoquent une paralysie instantanée flaccide avec symptômes d'asphyxie puis mort plus ou moins rapide (2 à 10 mn) suivant la dose.

A la dose de 100 µg pour 100 g, on observe une paralysie flasque instantanée sans la moindre trace de contracture et une gêne respiratoire très marquée; puis l'animal se remet sur pattes au bout de 7 mn et survit.

4. Action sur la pression artérielle. — Le L. D. 2480,1, injecté au Chien par voie endoveineuse à la dose provoquant la chute de la tête chez le Lapin, produit une très légère et fugace élévation de la pression artérielle. Il en est de même chez le Chat après administration de la dose déterminant la paralysie subtotale du soléaire de cet animal.

En résumé, le dérivé L. D. 2480_d, est doué de propriétés curarisantes et répond aux critères caractéristiques des curarimimétiques. En effet, il détermine une paralysie flasque chez le Poussin, donne lieu à une sensibilisation par répétition des injections, provoque une paralysie plus marquée sur le soléaire que sur le tibial du Chat, additionne ses effets à ceux de la d-tubocurarine et voit son action nettement antagonisée par la néostigmine et l'édrophonium.

Mais il se distingue de la d-tubocurarine par :

- -- son action plus immédiate et plus brève;
- ses effets vasculaires, jamais hypotenseurs, le plus souvent légèrement hypertenseurs;
 - son index thérapeutique environ dix fois plus favorable.

- (1) H. NAJER, P. CHABRIER et R. GIUDICELLI, Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 355.
- (2) J. CHEYMOL et E. CORTEGGIANI, Ann. Pharm. Fr., 7, 1949, p. 368-395.
- (3) J. CHEYMOL, Thérapie, 12, 1957, p. 321-356.
- (4) BUTTLE et ZAÏMIS, J. Pharm. Pharmacol., 1, 1949, p. 991-992.
- (3) Animal anesthésié (Lapin: chloralose, 0,1 g/kg + mébubarbital 0,013 g/kg, voie I. V.; Chat: chloralose, 0,08 g/kg + mébubarbital 0,013 g/kg, voie I. V.), soumis à la respiration artificielle; nerf excité rythmiquement 6 fois par minute à l'aide d'un stimulateur électronique; injection du curarisant dans la veine jugulaire.

VIROLOGIE. — Remarques sur quelques caractères du développement du virus de la poliomyélite. Note de M. André Lwoff et M^{me} Marguerite Lwoff, présentée par M. Jacques Trefouël.

L'étude de l'effet de la température et du pH sur le développement du virus de la poliomyélite révèle des différences importantes entre les diverses souches. L'existence d'une corrélation entre la sensibilité à la température et la vitesse de multiplication est notée. Le problème des rapports entre les caractéristiques du développement viral et la virulence est discuté.

Le sort d'un animal de constitution génétique donnée, infecté par un virus, dépend de l'état physiologique de l'hôte et pour une « espèce » virale pathogène, de la virulence propre de la souche considérée. Nous avons envisagé l'hypothèse que la fièvre pouvait jouer un rôle dans l'évolution des infections virales (¹) et attiré l'attention sur l'importance des réactions non spécifiques de l'hôte (²), (³) qui seules interviennent au début d'une infection. Il était important de connaître l'effet des facteurs non spécifiques sur la multiplication des diverses souches d'un même virus. Ces expériences ont pu être réalisées grâce à l'aide de la Fondation Nationale pour la Poliomyélite des États-Unis d'Amérique. L'examen des figures 1 et 2 révèle l'existence de différences considérables de la sensibilité du développement à la température et au pH. L'examen de la figure 3 révèle de plus l'existence d'une corrélation entre thermorésistance et vitesse de multiplication.

La virulence de certaines souches mises en œuvre est connue. La souche LSc2ab (le virus vaccin de type I d'Albert Sabin utilisé pour l'immunisation humaine) est dépourvue de neurovirulence pour le macaque (voie intracérébrale) et n'est pas pathogène pour l'homme (voie orale) (*). La souche Mahoney (type I) possède une neurovirulence marquée pour le singe et pour l'homme. La souche MEF₁ (type II) est neurovirulente pour la souris (injection intracérébrale).

La souche KP (type I Brunehilde isolé par Enders) est peu pathogène pour le singe par voie intracérébrale. Son variant KP 25° (obtenu par passage à 25°) dont l'état critique (fig. 1) correspond à une température de 38°,5 ne se multiplie pas à 39°. La température normale du macaque

étant voisine de 39°, le variant KP 25° ne saurait être pathogène pour cet animal. Reste la souche KP 41°, obtenue par passages répétés à 41°.

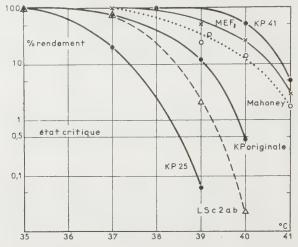


Fig. 1. — Influence de la température sur le développement de divers virus de la poliomyélite. Pour chacune des souches, la multiplication du virus dans des cellules en suspension (milieu à pH 7,3) a été suivie dans une expérience à cycle unique; le virus a été titré par la méthode de Dulbecco après broyage des cellules. Chacun des points correspond au maximum de production pour une température donnée.

L'état critique correspond à un rendement de 0,5 % pour lequel le nombre moyen de particules produites est égal au nombre de particules infectantes.

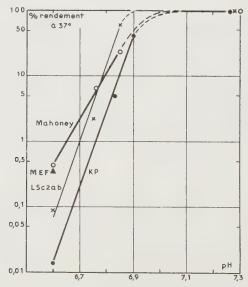


Fig. 2. — Influence du pH sur le développement du virus de la poliomyélite. Mêmes conditions expérimentales que dans les expériences représentées sur la figure 1, mais on a fait varier la teneur en CO₃NaH et la pression partielle de CO₂.

Nous avons, avec Albert Sabin, entrepris l'étude systématique de la neurovirulence des variants « chauds » des souches peu ou pas pathogènes; les données seront publiées ultérieurement.

Le pouvoir de se fixer sur une cellule, d'y pénétrer et de s'y reproduire sont parmi les facteurs essentiels de la virulence. Il est donc évident que le pouvoir pathogène d'un virus, la propriété de se multiplier dans un organisme et d'y déclencher une maladie ne sauraient dépendre exclusivement de la sensibilité du développement viral à la température et au pH. Cependant, ces caractères, qui sont des variables génétiques indépendantes (²), en tant qu'ils gouvernent la multiplication d'un virus dans un animal avant l'apparition des anticorps, sont nécessairement parmi les composantes de la virulence et devraient faire partie intégrante de la description des souches virales en général et plus particulièrement de celles des virus vaccins vivants.

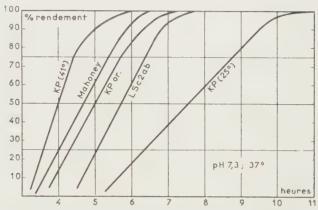


Fig. 3. — Vitesse de développement de diverses souches de virus de la poliomyélite. Les courbes de développement à cycle unique réalisées dans les conditions décrites (voir légende de la figure 1) traduites en coordonnées normales, mettent en évidence les différences de la vitesse de multiplication de diverses souches,

L'existence d'une corrélation entre neurovirulence et sensibilité du développement au pH a été notée (5), (6). Nos expériences montrent l'importance de l'effet pH. Elles laissent entrevoir l'existence d'une corrélation entre sensibilité de développement à haute température et neurovirulence.

- (1) A. et M. Lwoff, Comptes rendus, 246, 1958, p. 190.
- (2) A. et M. Lwoff, Comptes rendus, 248, 1959, p. 154.
- (3) A LWOFF, The evolution of viral disease at the cellular level and in the organism, in Squibb Centennial Lecture, 1959.
 - (4) A. B. Sabin, Brit. Med. J., mars 1959 (sous presse).
 - (5) M. Vogt, R. Dulbecco et H. A. Wenner, Virology, 4, 1957, p. 141.
 - (°) A. B. Sabin, Spec. Publ. N. Y. Acad. Sc., 5, 1957, p. 113-127.

(Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1959. (Suite.)

Extraits du Bulletin de la Société entomologique de France, 1937: A propos de Thaumatoxema Wasmanni Breddin et Börner 1904. Insecte diptère commensal des termites, par Raymond Poisson, 1938. Ulopella termiticola nov. gen. n. sp., type nouveau d'Ulopinæ commensal des Termites [Hem. Hom. Jassidæ], par Raymond Poisson, 1940: Recherches sur les insectes termitophiles. 1. Une nouvelle espèce de Termitodiscus [Col. Staphylinidæ] et son éthologie, par Pierre-P. Grassé, Raymond Poisson, 1943: Sur la synonymie de Dollfusella minutissima China 1938 et Omania coleoptrata Horvath 1915 [Hem. Acanthiidæ], par Raymond et Ad. Poisson; 4 fasc. 26,5 cm.

Aperçu sur la faune des insectes hémiptères de la région de Wimereux, par Raymond Poisson. Paris, Les Presses universitaires de France, 1938; 1 fasc. 27 cm.

Mercierella enigmatica Fauvel 1923, par Raymond Poisson, in La feuille des Naturalistes, 1948, N. S. 111; I feuille 25 cm.

A propos des Pennelles (crustacés copépodes) parasites de Germons. Pennella Germonia Pagei nov. subsp., par Raymond Poisson, P. Razet, in Ann. des Sc. Nat., zoologie, 11e série, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Travaux de M. R. Poisson: Biologie générale. — Les becs croisés (Loxia) du Musée d'histoire naturelle de Caen, par L. Mercier, Raymond Poisson, in Bulletin de la Société Linéenne de Normandie, 7^e série, t. VII, 1924; 1 feuillet 22,5 cm.

Extraits des Comptes Rendus des séances de la Société de biologie, t. XCIII, 1925 : Nouvelles observations sur les Poules à becs croisés. Hérédité de la dystrophie, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. XCV, 1926 : Observations rétrospectives sur le déterminisme des caractères sexuels secondaires chez les Gallinacées, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. CXXIX, 1938 : Sur quelques modalités de la régénération des pattes et des ailes chez la larve du Doryphore : Leptinotarsa decemlineata Say (Coléoptère chrysomelide), par Raymond Poisson, R. Patay. T. CXXXIIII, 1940 : Sur la reproduction agame de Myzus persicæ (Sulz.) (Hémiptère phytophthire Aphididæ) en Bretagne, par Raymond Poisson; 4 feuillets, 25,5 cm.

Extraits du Bulletin de la Société scientifique de Bretagne. T. XVI, fasc. 3 et 4, 1939 : A propos de la destruction des insectes parasites par des matières inertes (1^{re} note), par Raymond Poisson, R. Patay. T. XVII, fasc. 1 et 2, 1940 : Sur un nouveau cas de mutation mopse chez un poisson Téléostéen : Merlangus merlangus L., par Raymond Poisson, Henri des Abbayes. T. XVIII, fasc. 1 et 2, 1941 : Sur la biologie de Myzoïdes (Myzus) persicæ (Sulz.). A propos des plantes hôtes secondaires de cet

Aphidien, par Raymond Poisson. T. XXV, 1950 : Sur un cas d'albinisme chez le Hérisson commun Erinaceus europæus europæus L., par Raymond Poisson, R. Godet; 4 feuillets 24,5 cm.

Extraits du Bulletin biologique de la France et de la Belgique. T. LXI, 1927: Adaptation de la langue chez les Poules à becs croisés, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. LXXVI, 1942: Contribution à la tératologie des insectes. Sur un individu anormal de Myrmecina graminicola Latreille (Hyménoptère Formicidé. Myrmiciné), porteur d'une patte surnuméraire à l'extrémité de l'abdomen, par Raymond Poisson. Paris. Les Presses Universitaires de France; 2 fasc. 25 cm.

Extraits du Bulletin de la Société zoologique de France. T. LIV, nº 4, 1929 : Altération de certains caractères sexuels secondaires du mâle de Pinnotheres pisum L. parasité par un entoniscien (Pinnotherion vermiforme Giard et J. Bonnier), par L. Mercier, Raymond Poisson. T. LXII, nº 7, 1937 : l'appareil circulatoire d'Icerya Purchasi Mask. (Coccidæ monophlebinæ), par Raymond Poisson, L. Mercier. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Sur la biologie de Geranomyia unicolor Haliday, par RAYMOND POISSON, in Société entomologique de France, Livre du Centenaire. Paris, Au siège de la Société, 1932; 1 fasc. 26,5 cm.

Quelques observations biologiques et morphologiques sur Ceresa bubalus Fab. Insecte Hémiptère-Homoptère de la famille des Membracides, d'origine américaine, par Raymond Poisson. Rennes, Imprimerie Oberthur, 1936; 1 fasc. 25 cm.

L'épithélium de l'intestin postérieur de la Nèpe cendrée : les cristalloïdes protéiques des noyaux et leur évolution, par Raymond Poisson. Paris, Librairie le Soudier, 1939; 1 fasc. 26 cm.

Contribution à l'étude du sang des Coccides : le sang de Pulvinoria mesembryanthemi Vallot, par Raymond Poisson, R. Pesson. Paris, Librairie le Soudier, 1939, 1 fasc. 26 cm.

L'aptérisme chez les insectes, par RAYMOND POISSON. Extrait de la Revue scientifique, 84e année, fasc. 10, 1946. Paris, Aux éditions de la Revue scientifique; 1 fasc. 31,5 cm.

La Mouche des fruits: Ceratitis capitata Wied dans l'Ouest de la France, par Raymond Poisson, Fr. Barbotin, in La feuille des naturalistes, 1956; i feuillet 25 cm. Contribution à l'étude de l'essaimage des Corixidæ (Hémiptères hétéroptères aquatiques), par Raymond Poisson, Gaston Richard, Georgette Richard, in Vie et milieu, t. VIII, fasc. 3, 1957; i fasc. 24 cm.

Extraits des Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar. Série A, T. I, fasc. 2, 1948 : Contribution à l'étude des Hydrocorises de Madagascar (Mission J. Millot, 1946). Série A, T. V, fasc. 1, 1951 : 2º note (Missions J. Millot, 1947-1948). Série E, T. 1, fasc. 1, 1952 : 3º note (Missions J. Millot et R. Paulian, 1949). Série E, T. VII, 1956 : 4º note (Heteroptera), par Raymond Poisson. Série E, T. VIII, 1957 : Les hydrocorises de l'île de la Réunion, par Raymond Poisson; 5 fasc. 27 cm.

Biologie des Hydrocorises (I). — Gerris (Hemiptères-Hétéroptères) du Calvados. Polymorphisme chez gerris Lacustris L. et perte de la faculté du vol chez cette espèce, par Raymond Poisson, Congrès de Rouen, Assoc. franç. p. avanc. des sciences, 1921; 1 fasc. 24 cm.

Quelques remarques sur la distribution géographique de certains hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson, in Compte rendu au Congrès de Liège, 1924 de l'Ass. franç. pour l'avanc. des sciences. Paris, Secrétariat de l'Association; 1 fasc. 23 cm.

Extraits des Comptes rendus des séances de la Société de Biologie. T. LXXXVI, 1922: Sur l'appareil d'accrochage des ailes chez les Hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson. T. LXXXVII, 1922: Spermatogénèse chez Plea minutissima L., par Raymond Poisson. T. LXXXVIII, 1923: Persistance de la striation transversale dans les muscles non fonctionnels de certains Arthropodes, par Raymond Poisson. T. XCII, 1925: Sur la persistance des muscles vibrateurs du vol chez un Hémiptère hétéroptère brachyptère: Chorosoma schillingii Schum., par Raymond Poisson. T. XCIV, 1926: Les éléments cytoplasmiques figurés et leur évolution au cours de la spermatogénèse chez Notonecta maculata Fab. (Hém. Notonectidæ), par Raymond Poisson. T. XCIV, 1926: Sur la constitution du chondriome de l'appareil de Golgi et de l'idiosome dans les cellules sexuelles mâles de Notonecta maculata Fab. (Hémipt. Notonectidæ), par Raymond Poisson. T. XCIX, 1928: Les composants cytoplasmiques des éléments germinaux males de l'Hémiptère-Hétéroptère Velia currens (Fab.), par Raymond Poisson; 7 feuillets 25 cm.

Extraits du Bulletin de la Société entomologique de France, 1922 : Armature génitale et structure chitineuse du pénis dans le genre Gerris (Hém. Hydrometridæ), par RAY-MOND Poisson. 1922 : Armature génitale et squelette chitineux de l'organe copulateur chez les Hémiptères aquatiques (2º Note), par Raymond Poisson. 1925, nº 3: Sur la répartition géographique de deux Hémiptères : I. Hæmatoloma (triecphora) dorsata (Germ.) [Hom. Cicadidæ] nouveau pour la faune de Lorraine. II. Gerris (Limnotrechus) asper. (Fieb) [Heter Gerridæ] nouveau pour la faune normande, par Raymond Poisson, 1925, nº 12 : Notes fauniques. II. Hémiptères hétéroptères normands, par Raymond Poisson. 1925, nº 16 : Quelques hémiptères aquatiques des environs de Banyuls, par Raymond Poisson. 1925; Hémiptères aquatiques d'Asie Mineure recueillis par H. Gadeau de Kerville en 1912. Remarques sur les Notonectes, par Raymond Poisson. 1927 : Sur quelques hémiptères nouveaux pour la faune de France, par Raymond Poisson et M^{me} A. Poisson. 1927 : Arctocorisa Kervillei, espèce nouvelle de Corise d'Asie Mineure, [Hem. Coriseidæ], par Raymond Poisson. 1928, nº 4: Sur quelques hémiptères aquatiques du Cameroun, par Raymond Poisson. 1928, nº 6 : Remarques sur deux Notonectes [Hem. Notonectidæ]: Notonecta Pallidula Poisson (= N. Horvathi Esaki) et notonecta viridis meridionalis Hutch., par RAYMOND Poisson. Paris, Au siège de la Société; 10 fasc. 23 cm.

Extraits du Bulletin biologique de la France et de la Belgique, t. LVII, 1923, fasc. 1 : Accouplement, ponte et éclosion chez les hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson. T. LVIII, 1924, fasc. 1 : Contribution à l'étude des Hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés, et Londres, Dulau; 2 fasc. 25 cm.

Extraits du Bulletin de la Société zoologique de France. T. L, n° 2 et 3, 1925 : Sur un processus particulier d'élimination des produits uriques chez certains hémiptères, par Raymond Poisson. T. LII, n° 1, 1927 : Sur une espèce nouvelle du genre Arctocorisa Wall. (Hémiptère hétéroptère Corixidæ) Arctocorisa Roveri N. SP., par Raymond Poisson. T. LII, 1927 : Notes sur deux Corixidæ (Hém. Hétéropt.) Arctocorisa Carinata

(C. Sahlb.) et Neocorixa vermiculata (Put.). Leur répartition géographique, par Raymond Poisson. Paris, Au Siège de la Société; 3 fasc. 26 cm.

Extraits du Bulletin de la Société Linéenne de Normandie, 7^e série, t. VIII, 1925 : Faune normande. Hémiptères-Hétéroptères des environs d'Alençon (1^{re} liste), par Raymond Poisson. 7^e série, t. X, 1927 : Une excursion zoologique au Mont Dol, Ille-et-Vilaine. Quelques mots sur la répartition géographique de Chorosoma Schillingi (Schill.) (Hémipt. Coreidæ), par Raymond Poisson. Hémiptères de Normandie (suite), par Raymond Poisson et M^{me} A. Poisson; 3 fasc. 22,5 cm.

Extraits des Archives de zoologie expérimentale et générale. T. 65, fasc. 4, 1926 : L'Anisops producta Fieb. (Hémipt. Notonectidæ). Observations sur son anatomie et sa biologie, par Raymond Poisson. T. 66, fasc. 2, 1927 : Recherches sur quelques processus observés dans les éléments sexuels jeunes de Notonecta maculata Fab. (Hémipt. Notonectidæ), par Raymond Poisson. Paris, Librairie Le Soudier; 2 fasc. 26 cm.

Extraits du Bulletin de la Société d'histoire naturelle, T. XVII, 1926 : Hémiptères aquatiques nouveaux ou peu connus de l'Afrique du Nord, par Raymond Poisson. T. XIX, 1928 : Description d'un Micronecta nouveau (Micronecta Algirica n. sp.) de l'Afrique du Nord (Hemipt. Micronectidæ), par Raymond Poisson. T. XX, 1929 : Micronectes de l'Afrique du Nord (Hémipt. Micronectidæ). 2º Note. Micronecta minuscula n. sp., par Raymond Poisson. Alger, La Typo-Litho; 3 fasc. 24 cm.

Additional notes on the morphology of Stenocorixa protusa Horrath (Heteroptera Corixidæ), by Raymond Poisson, T. Jaczewski, in Annales Musei zoologici Polonici. T. VII, zesz 4, 1928. Warszawa, Nakladen Panstwowego muzueum zoologicznego, 1928; 1 fasc. 24 cm.

Hemiptera, par Raymond Poisson, in Faune des Colonies françaises. T. III; 1 fasc. 24,5 cm.

Résultats scientifiques de la Mission du Hoggar (1921). Hémiptères aquatiques (2 Notes), par Raymond Poisson; 2 fasc. 24,5 cm.

Sur un nouveau Notonecte africain des Montagnes du Hoggar, Notonecta meinertzhageni, sp. n. (Hémipt. Notonectidæ), par Raymond Poisson, in Annales and Magazine of natural history, sér. 10, vol. XIII, 1934; 1 feuillet 21,5 cm.

Les espèces françaises du genre Notonecta et leurs principales formes affines paléarctiques, par Raymond Poisson, in Annales de la Société entomologique de France, vol. CII, 1933; 1 fasc. 27 cm.

Biologie des Hydrocorises (II). — Extraits du Bulletin de la Société entomologique de France. T. XXXVIII, nº 12, 1933 : Notes sur les Mesovelia de la faune française [Hém. Mesoveliidæ], par Raymond Poisson. 1939 : Notes biogéographiques. Sur quelques Corixidæ du Caucase [Hém. Heteroptera], par Raymond Poisson. Hémiptères aquatiques africains : Mauritanie et région du Tchad, par Raymond Poisson. Quelques observations sur les Sigara du sous-genre Parasigara Poisson 1935 [Hém. Corixidæ] et description d'une nouvelle espèce africaine du genre Hydrometra Latr. [Hém. Hydrometridæ], par Raymond Poisson. 1941 : Hémiptères aquatiques du Cameroun (Mission Lepesme, Paulian et Villiers, 1939), par Raymond Poisson. 1942 : Description d'un Microvelia West. madécasse : Microvelia Adrienneæ n. sp. [Hém. Veliidæ], par Raymond Poisson. 1945 : Quelques Hémiptères aquatiques africains et malgaches, par Raymond Poisson. Paris. Au siège de la Société; 7 fasc. 26 cm.

Extraits du Bulletin de la Société scientifique de Bretagne. T. X, fasc. 1 et 2, 1933 : Quelques observations sur la structure de l'œuf des insectes Hémiptères-Hétéroptères, par Raymond Poisson. T. XI, fasc. 3 et 4, 1934 : Hémiptères aquatiques des Balkans, par Raymond Poisson. T. XIII, fasc. 1 et 2, 1936 : Tableau synoptique des Corises de France (Hémiptères-Hétéroptères aquatiques) et de leurs principales formes affines paléarctiques, par Raymond Poisson. T. XVII, fasc. 1 et 2, 1940 : Sur quelques Hémiptères aquatiques des Collections du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique (2º Note), par Raymond Poisson. T. XVII, fasc. 3 et 4, 1940 : Contribution à l'étude des Gerris de France et de l'Afrique du Nord (Hémiptères Gerridæ), par Raymond Poisson; 5 fasc. 25 cm.

Extraits du Bulletin de la Société zoologique de France. T. LIX, nº 1, 1934 : Contribution à l'étude de la faune du Mozambique. Voyage de M. P. Lesne, 1928-1929 (15^e Note). Hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson. T. LXVI, 1941 : A propos du genre Temnocoris Montandon (Hémiptère. Naucoridæ Laccocorinæ) et description d'une espèce nouvelle. Quelques remarques sur le brachyptérisme, par Raymond Poisson. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Extraits des Archives de zoologie expérimentale et générale. T. 77, fasc. 2, 1935 : Les hémiptères aquatiques (Sandaliorrhyncha) de la faune française, par Raymond Poisson. T. 78, fasc. 4, 1936 : Les processus spermatogénétiques dans les éléments sexuels d'Hémiptères aquatiques, par Raymond Poisson. Paris, Librairie Le Soudier; 2 fasc. 26 cm.

Extraits de la Revue française d'entomologie. T. II, fasc. 3, 1935 : Les Notonectes du groupe N. Lutea Muller (Hemiptera Notonectidæ), par Raymond Poisson. T. V, fasc. 3, 1938 : Les Micronectes de la région malgache, par Raymond Poisson. T. X, fasc. 3 et 4, 1944 : Contribution à la connaissance des espèces africaines du genre Hebrus Curtis 1833 [Hemiptera gymnocerata] (Missions Ch. Alluaud, R. Jeannel en Afrique orientale), par Raymond Poisson. 1947 : Deux nouvelles espèces africaines d'Hydrocorises (Hem.), par Raymond Poisson. T. XV, fasc. 3, 1948 : Hydrocorises du Cameroun (Mission J. Carayon, 1947), par Raymond Poisson; 5 fasc. 28 cm.

Mission scientifique de l'Omo. T. III, fasc. 26, 1936 : Hemiptera. I. Aquatica, par Raymond Poisson. Paris, Paul Lechevalier, 1935; 1 fasc. 27,5 cm.

Sur une nouvelle espèce africaine du genre Laccocoris (Hémipt. Cryptocer.), par Raymond Poisson, in Livre Jubilaire de E. L. Bouvier, Paris, 1936; 1 fasc. 29 cm. Extraits des Annales de la Société entomologique de France, vol. CVI, 1937: Voyage de M. P.-P. Grassé en Afrique occidentale française. Hemiptera aquatica, par Raymond Poisson. Vol. CVII, 1938: Les hémiptères aquatiques Sandaliorrhyncha de la faune française. II. Micronectinæ. Étude systématique et biologique, principales espèces paléarctiques, par Raymond Poisson; 2 fasc. 27 cm.

(A suivre).